PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18 — 15. September 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 20 am 10. Oktober 1928. — 29. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Schmick, Über den Einfluß der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung und Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen. S. 633.

J. Sahánek, Theorie der Erzeugung von sehr kurzen elektromagnetischen Wellen mittels Elektronenröhren. II. Teil. S. 640.

M. Brenzinger und F. Dessauer, Eine neue Methode unmittelbarer Steuerung der Luft durch elektrische Schwingungen. S. 654.

G. G. Reißaus, II. Mitteilung zum Detektorproblem. S. 655.

J. Rolinski, Über die Assoziation in flüssigen Dielektrika. S. 658.

L. S. Ornstein, Zur Frage der flüssigen Kristalle. S. 668.

W. Ilberg, Eine Methode zur Bestimmung der Kerr-Konstante schlecht isolierender Stoffe mit Hilfe elektrischer Wechselfelder. S. 670.

M. A. Schirmann, Ein Erklärungsversuch zu dem sogenannten thermischen Rückstandsphänomen von Majorana. S. 676.

H. J. Vogler, Untersuchungen über die Konstanz der Wirkung radioaktiver Präparate. S. 678.

H. Keefer, Über eine Neukonstruktion der linearen Thermosäule. S. 681.

J. W. Williams, Die Anwendung der Debyeschen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeitsgemische. II. S. 683.

Personalien. S. 688.

Gesuche. S. 688.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Einfluß der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung und Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen.

Von Hans Schmick.

In einer soeben an anderer Stelle erschienenen Arbeit[1]) berichten H. Grüss und der Verfasser über Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 20 und 80° C. Diese Versuche ergaben auffallende Abweichungen von der einfachen Mischungsregel. Daran anschließend wurden vom Verfasser die zwischen Dipolen und Quadrupolen in Gasgemischen wirkenden Anziehungskräfte und ihr Einfluß auf die gaskinetischen Stoßzahlen untersucht. Da das Ergebnis der Rechnung auch auf andere Vorgänge, z. B. die innere Reibung von Gasgemischen, übertragen werden kann, so sei der Gedankengang hier mitgeteilt.

§ 1.

Die wichtigsten Meßergebnisse der oben genannten Arbeit sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Abszisse ist der Partialdruck des zu Luft (bzw. in einem Falle zu Kohlenoxyd) hinzugemischten Gases, als Ordinaten sind die Werte der Wärmeleitfähigkeit aufgetragen; der Luftwert wurde bei der jeweiligen Meßtemperatur jedesmal gleich Eins gesetzt.

Die Mischungscharakteristiken von Luft-Kohlenoxyd und Luft-Methan verlaufen geradlinig, sie folgen also der einfachen Mischungsregel, das ebenfalls geradlinige Beispiel Luft-Kohlensäure ist nicht eingezeichnet. Maxima der Wärmeleitfähigkeit sind vorhanden bei Luft-Ammoniak, Kohlenoxyd-Ammoniak, Luft-Wasserdampf und in einem Falle (65° C) bei Luft-Acetylen. Bemerkenswert ist der anfänglich langsamere Anstieg bei den Luft-Ammoniak-Kurven, es ist unwahrscheinlich, daß hier Versuchsfehler eine Rolle gespielt haben sollten. Die maximale Vergrößerung gegenüber den einfachen Mischungswerten beträgt für Luft-Ammoniak 7—8 Proz., für Kohlenoxyd-Ammoniak etwa 6 Proz., für Luft-Acetylen nur 2 Proz. Im Falle Luft-Wasserdampf war der genaue Wert der Leitfähigkeit des reinen Wasserdampfes nicht bekannt, da bei 80° C gemessen wurde, die Abweichung ist aber jedenfalls von derselben Größenordnung wie bei Luft-Ammoniak.

Um eine Erklärung für die Vergrößerung der Leitfähigkeit zu finden, muß man von der Wechsel-

[1]) H. Grüss und H. Schmick, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern, Bd. VII, 1, 202, 1928.

wirkung verschiedenartiger Moleküle in dem Gasgemisch ausgehen. Setzt man voraus, daß die Moleküle harte elastische Kugeln sind, die aufeinander Anziehungskräfte ausüben, so hat

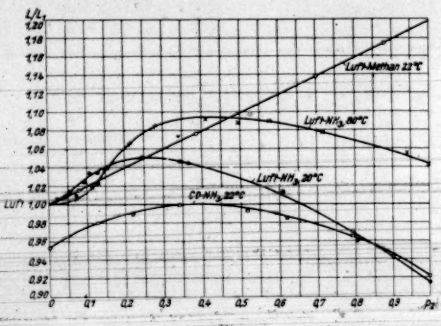


Fig. 1.

man im wesentlichen drei Größen zu unterscheiden, die bei den Zusammenstößen eine Rolle spielen: 1. die Masse, 2. den Durchmesser, 3. die gegenseitige potentielle Energie zweier Moleküle. Letztere ist zahlenmäßig z. B. durch die Sutherlandsche Kohäsionskonstante C gegeben.

Berechnet man nun aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung den Moleküldurchmesser[1]), so ergibt sich für alle oben angeführten Gase nahezu der gleiche Wert. Ferner ist das Verhältnis der Molekulargewichte immer kleiner als 2 : 1, hinzu kommt, daß für

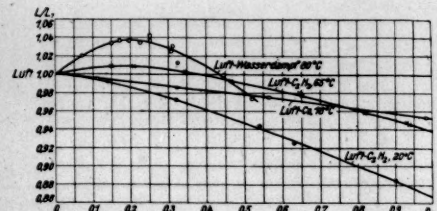


Fig. 2.

die beiden Gaspaare Luft-Methan und Luft-Ammoniak das Massenverhältnis fast genau das gleiche ist, obwohl hier gerade das zu erklärende unterschiedliche Verhalten vorliegt. Endlich lassen sich auch aus dem Größenverhältnis der Sutherlandschen Konstanten C zunächst keine Folgerungen ziehen.

Dagegen besteht ein prinzipieller Unterschied hinsichtlich des elektrischen Aufbaues, wenn man zwischen heteropolaren und homöopolaren Molekülen unterscheidet. Nach den neueren Vorstellungen[1]) werden die Anziehungskräfte auf die Wirkungen der elektrischen Ladungen zurückgeführt. Das Molekül ist im ganzen elektrisch neutral, die Ladungsverteilung ist die eines Dipols oder Quadrupols, oder sie stellt ein Gebilde noch höherer Symmetrie dar. Die Beispiele der Fig. 1 und 2 zeigen, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit nur dann eintritt, wenn ein Dipolgas mit einem Quadrupolgas gemischt wird, während die Mischungen zweier Quadrupolgase keine Abweichungen zeigen. H_2O und NH_3 sind heteropolare Verbindungen, deren Dipolmoment zur Erklärung der Größe des Sutherlandschen C sowie des van der Waalsschen a ausreicht. Die Gase O_2, N_2, CO, CO_2 dagegen wirken wie Quadrupole, ihr Dipolmoment ist sehr klein oder Null. Auch die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_2 und C_2H_4 (vgl. unten) müssen der homöopolaren Gruppe zugerechnet werden. Bei H_2O und NH_3 ist die gemessene Größenordnung der Dipole 1 bis $2 \cdot 10^{-18}$ el. st. Einh. · cm, die Momente von CO und CO_2 sind etwa zehnmal kleiner[2]). Aus einer neuen Arbeit von H. A. Stuart[3]) geht übrigens hervor, daß die CO_2-Molekel wahrscheinlich völlig gestreckt ist, daß also das elektrische Moment der Kohlensäure exakt Null ist.

Wir werden nun die potentielle Energie beim Zusammentreffen eines Dipolmoleküls mit einem Quadrupolmolekül berechnen und daraus eine Abweichung vom einfachen Mischungsgesetz ableiten, die mit den Beobachtungen qualitativ übereinstimmt.

Es liegt nahe, die Ergebnisse der Messungen der inneren Reibung von Gasgemischen zum Vergleich heranzuziehen. Leider sind nur wenige Beispiele untersucht, bei denen das Verhältnis der Molekülmassen hinreichend klein ist. E. Thomsen[4]) untersuchte Äthylen-Ammoniak, Gilchrist[5]) trockene und feuchte Luft, ferner wurden untersucht[6]): Äthylen-Luft, Sauerstoff-

1) Vgl. z. B. eine Tabelle in Dushman, Hochvakuum. S. 29, deutsch bei Springer 1928.

1) Vgl. Handb. d. Physik von Geiger u. Scheel, Bd. 22, Artikel Herzfeld, Größe und Bau der Moleküle.

2) Vgl. den zitierten Handbuchartikel, Tabelle XXI, S. 486.

3) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **47**, 457, 1928.

4) E. Thomsen, Ann. d. Phys. **36**, 815, 1911.

5) Gilchrist, Physik. Zeitschr. **14**, 160, 1913.

6) Vgl. die Zusammenstellung in Landolt-Börnstein, Bd. I, Nr. 56, S. 181.

Stickstoff, Helium-Wasserstoff. Die in Fig. 3 gezeichnete Kurve von Thomsen zeigt ein Maximum mit etwa 4 Proz. Abweichung. Bei feuchter Luft wurde ein etwas höherer Reibungskoeffizient beobachtet als bei trockener, obwohl der Koeffizient von reinem Wasserdampf be-

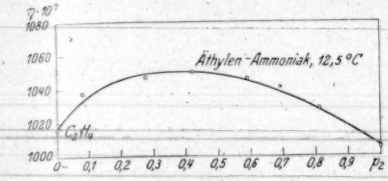


Fig. 3.

deutend tiefer liegt als der von Luft. Die anderen Kurven verlaufen geradlinig, vgl. Fig. 4. Diese Ergebnisse stehen insofern in Übereinstimmung mit den Messungen der Wärmeleitfähigkeit, als nur Wasserdampf und Ammoniak ausgesprochen polaren Charakter tragen, während Äthylen und

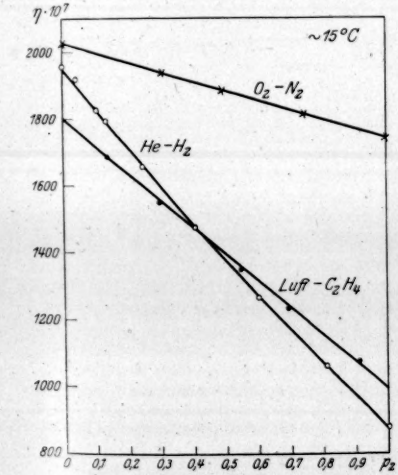


Fig. 4.

die übrigen genannten Gase als vorwiegend homöopolar angesehen werden müssen.

In allen übrigen untersuchten Fällen (vgl. Landolt-Börnstein) ist die eine Komponente Wasserstoff und daher offenbar der Einfluß des Massenunterschiedes vorwiegend. Es werden ebenfalls Maxima und z. T. außerordentliche Vergrößerungen der inneren Reibung über die einfachen Mittelwerte beobachtet. Wendet man die von Kuenen[1]) aufgestellte Mischungsformel an, in der von der Jeansschen Persistenz der Geschwindigkeit Gebrauch gemacht wird, so gelingt es, diese Abweichungen wenigstens qualitativ zu erklären. In seinen neueren Arbeiten über die innere Reibung von Gasgemischen haben M. Trautz und seine Mitarbeiter[2]) die Notwendigkeit betont, den Einfluß der Anziehungskräfte neben dem der Massen gesondert zu behandeln, die Arbeit (Ann. d. Phys. **79**), enthält aber bezüglich der Auswertung der Kuenenschen Formel mehrere Rechenfehler, so daß die daraus gezogenen Folgerungen nicht zu Recht bestehen.

Anschließend sei noch erwähnt, daß mehrere Arbeiten über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen vorliegen, bei denen ebenfalls die Massenunterschiede groß sind. S. Weber[3]) z. B. untersuchte $CO_2 - H_2$, die Mischkurve verläuft hier unterhalb der einfachen Mischungsgeraden. Weber berücksichtigte im Sinne der Persistenz den Einfluß der Molekülmasse, gelangte aber zu keiner befriedigenden Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 2.

Eine allgemeine Mischungsformel erhält man in folgender Weise. Die innere Reibung η eines Gemisches kann in zwei Summanden zerlegt werden:

$$\eta = k \cdot n_1 m_1 u_1 \lambda_1' f_1' + k \cdot n_2 m_2 u_2 \lambda_2' f_2', \quad (1)$$

hierin bedeuten n die Molekülzahlen, m die Massen, u die mittleren Geschwindigkeiten, λ' die für das Gasgemisch gültigen mittleren freien Weglängen, f' die Persistenzfaktoren nach Jeans-Kuenen[4]), keine Konstante. Für die Weglängen gelten bei Einführung der Anziehungskräfte die bekannten Formeln

$$\lambda_1' = \frac{1}{\pi\left(n_1 s_1^2 \sqrt{2} \cdot \gamma_1 + n_2 \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \gamma_{12}\right)}$$

$$\lambda_2' = \frac{1}{\pi\left(n_2 s_2^2 \sqrt{2} \cdot \gamma_2 + n_1 \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \cdot \gamma_{12}\right)} \quad (2)$$

s_1 und s_2 sind die Moleküldurchmesser, $\sigma = \frac{s_1 + s_2}{2}$;

ferner bedeuten

$$\gamma_1 = 1 + \frac{C_1}{T}; \quad \gamma_2 = 1 + \frac{C_2}{T}; \quad \gamma_{12} = 1 + \frac{C_{12}}{T} \quad (3)$$

1) J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, S. 111. Leipzig 1919.
2) Ann. d. Phys. **78**, 305, 1925; **79**, 637, 1926; **82**, 227, 1927.
3) S. Weber, Ann. d. Phys. **54**, 481, 1917.
4) Vgl. Kuenen, l. c.

die Sutherlandschen Faktoren. Nach Sutherland[1]) sind die C proportional der potentiellen Energie zweier sich berührender Moleküle, C_{12} gilt für die Zusammenstöße eines Moleküls der Sorte 1 mit einem Molekül der Sorte 2, C_1 und C_2 beziehen sich auf die Zusammenstöße je zweier Moleküle der Sorten 1 und 2 untereinander. Durch die Anziehungskräfte werden die Nenner in (2), die den Stoßzahlen proportional sind, vergrößert. f_1 ist gegeben durch

$$f_1' = \frac{0{,}797}{1 - \frac{1}{2}\pi n_1 s_1^2 \sqrt{2}\gamma_1 \cdot \lambda_1' \cdot 0{,}406 - \frac{m_1}{m_1+m_2}\pi n_2 \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}} \cdot \gamma_{12}\lambda_1'\Theta_1} \tag{4}$$

worin

$$\Theta_1 = \frac{m_1}{2(m_1+m_2)} + \frac{1}{4}\frac{m_1^2}{m_2^{1/2}(m_1+m_2)^{3/2}} \lg \frac{\sqrt{m_1+m_2}+\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1+m_2}-\sqrt{m_2}}$$

zu setzen ist. Entsprechend bilde man f_2 und Θ_2. Θ_1 ist die Persistenz der Geschwindigkeit eines Moleküls 1 beim Zusammenstoß mit einem Molekül 2, sind die Moleküle gleich schwer, so nimmt Θ_1 den Wert 0,406 an. Ist m_1 groß im Verhältnis zu m_2, so nähert Θ_1 sich dem Werte eins, ist m_1 klein gegen m_2, so geht Θ_1 gegen Null. Ohne auf den Begriff der Persistenz näher einzugehen, wollen wir nur einige zahlenmäßige Folgerungen ziehen.

Das kompliziert aussehende Formelsystem (1) bis (4) läßt sich vereinfachen, wenn man noch die Reibungskoeffizienten der Komponenten einführt:

$$\eta_{l1} = \frac{k \cdot m_1 u_1}{\pi s_1^2 \sqrt{2}\gamma_1}$$

$$\eta_{l2} = \frac{k \cdot m_2 u_2}{\pi s_2^2 \sqrt{2}\gamma_2}.$$

Dann erhält man leicht ohne Vernachlässigung

$$\eta = \frac{\eta_{l1}}{1 + \frac{n_2}{n_1}A_1} + \frac{\eta_{l2}}{1 + \frac{n_1}{n_2}A_2}, \tag{5}$$

worin zu setzen ist

$$A_1 = \left(\frac{\sigma}{s_1}\right)^2 \frac{1 - \frac{m_1}{m_1+m_2}\Theta_1}{0{,}797} \sqrt{\frac{m_1+m_2}{2m_2}} \cdot \frac{\gamma_{12}}{\gamma_1}$$

$$A_2 = \left(\frac{\sigma}{s_2}\right)^2 \frac{1 - \frac{m_2}{m_1+m_2}\Theta_2}{0{,}797} \sqrt{\frac{m_1+m_2}{2m_1}} \cdot \frac{\gamma_{12}}{\gamma_2}. \tag{6}$$

Die Ausdrücke A enthalten den Einfluß der Durchmesser, Massen und Anziehungskräfte. Vom Einfluß der Durchmesser sehen wir im folgenden ganz ab; die Durchmesser seien also einander gleich.

Vernachlässigt man die Abweichungen vom Avogadroschen Gesetz, so kann man in (5) das Verhältnis der Molekülzahlen n_1/n_2 durch das der Partialdrucke p_1/p_2 ersetzen, wobei $p_1 + p_2 = 1$. Der Charakter der Mischkurven wird dadurch in keiner Weise verändert, da die Abweichungen nur wenige Prozente betragen. Die Mischungsformel lautet dann

$$\eta = \frac{\eta_{l1}}{1 + \frac{p_2}{p_1}A_1} + \frac{\eta_{l2}}{1 + \frac{p_1}{p_2}A_2} \tag{7}$$

Zwischen der Wärmeleitfähigkeit L und der inneren Reibung η besteht die Beziehung

$$L = K \cdot c_v \cdot \eta,$$

wo K ein Zahlenfaktor und c_v die spezifische Wärme ist. Eucken[1]) hat in einer bekannten Arbeit Betrachtungen über den Wert von K angestellt. Danach hängt K wesentlich ab von der Verteilung der molekularen Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade, ist also ebenso wie c_v charakteristisch für das Einzelmolekül. Dann gilt auch für die Wärmeleitfähigkeit eine ganz analoge Mischungsformel,

$$L = \frac{L_1}{1 + \frac{p_2}{p_1}A_1} + \frac{L_2}{1 + \frac{p_1}{p_2}A_2}, \tag{8}$$

wo die A wieder durch (6) gegeben sind. Allerdings bemerkt Eucken, daß bei einigen Gasen, z. B. CO, CO_2, H_2O und NH_3 der Wärmeaustausch anscheinend behindert ist, wodurch K zu klein ausfällt. Danach wäre möglicherweise ein besonderer Mischungseffekt zu erwarten. Genaueres darüber ist aber nicht bekannt.

Die bereits mehrfach angewandten[2]) Formeln (7) und (8) gestatten durch geeignete Wahl der A eine Anpassung an die Beobachtung. Zunächst untersuchen wir formal den Einfluß der Größen A in (7) oder (8). Setzt man $A_1 = A_2 = 1$, so erhält man die einfache Mischungsformel, z. B.

$$L = p_1 L_1 + p_2 L_2.$$

Die allgemeine Diskussion von (7) oder (8) ist umständlich; es genügt hier eine Beschränkung auf den Fall $L_1 = L_2$. Diese Bedingung ist z. B. für Luft-Ammoniak bei einer Temperatur von 60° C erfüllt. Dann kann man leicht zeigen:

1) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **36**, 507, 1893.

1) A. Eucken, Physik. Zeitschr. **14**, 324, 1913.
2) Vgl. z. B. S. Weber, l. c.

Ist

$$A_1 \cdot A_2 < 1, \qquad (9)$$

so ist ein Maximum vorhanden, im umgekehrten Falle ergibt sich ein Minimum.

Setzen wir die Anziehungskräfte zunächst einmal gleich Null, so sind die $\gamma = 1$. Wir betrachten den Fall Luft-Ammoniak, das Verhältnis der Massen ist 29 : 17. Dann erhalten wir nach (6):

$$A_1 = 0{,}96, \quad A_2 = 1{,}01, \quad A_1 \cdot A_2 = 0{,}97.$$

Diesen Werten entspricht ein Maximum von etwa 1 Proz. Bei Vernachlässigung der Persistenz hätte man in (6) nur die Wurzeln zu berücksichtigen, dann erhielte man

$$A_1 = 1{,}16, \quad A_2 = 0{,}89, \quad A_1 \cdot A_2 = 1{,}03.$$

Das ergibt ein Minimum mit etwa 1 Proz. Abweichung. In beiden Fällen ist also der Einfluß der Massen gering.

Übrigens sei bemerkt, daß der Ausdruck (7) in Verbindung mit (6) bei großem Massenunterschiede (z. B. CO_2—H_2) die beobachtete große Abweichung des Reibungskoeffizienten vom einfachen Mittelwert qualitativ richtig wiedergibt. Nicht dagegen erhält man die Unterschreitung des Mittelwertes bei der Wärmeleitfähigkeit von CO_2—H_2-Gemischen, wenn man (8) und (6) auswertet (vgl. § 1). Man beachte hierbei, daß je nach dem Größenverhältnis der Einzelwerte γ oder L der Einfluß der A auf die Mischungscharakteristik sehr verschieden ausfällt.

Für die weitere Diskussion setzen wir $s_1 = s_2$ und $m_1 = m_2$, betrachten also die Anziehungskräfte gesondert. Sind Anziehungskräfte vorhanden, so sind die $\gamma > 1$ und nach (9) ist die Bedingung für das Auftreten eines Maximums

$$\gamma^2_{12} < \gamma_1 \gamma_2 \qquad (10)$$

Man kennt nun γ_1 und γ_2, die Größe γ_{12} dagegen ist vorläufig unbekannt, sie enthält die Konstante C_{12} der gegenseitigen Anziehung verschiedener Gasmoleküle. Zur Berechnung von C_{12} aus C_1 und C_2 muß man das zwischen den Molekülen herrschende Kraftgesetz in Betracht ziehen. Unter Zugrundelegung einer Newtonschen Massenanziehung erhält man

$$C_{12} = \sqrt{C_1 C_2}, \qquad (11)$$

wir erinnern daran, daß die C der potentiellen Energie proportional sind. In der Tat ist dann die Ungleichung (10) erfüllt, falls nicht gerade $C_1 = C_2$, der Effekt ist aber gering, auch bei großer Verschiedenheit der C. Zur Erläuterung bringen wir eine Tabelle der C. Die Spalten 2 bis 4 sind einer Arbeit von Vogel[1]) entnommen, die letzte Spalte enthält neuere Werte aus Landolt-Börnstein, Ergänzungsband. Die Werte der Spalte 3 sind aus den Siedetemperaturen T_s vermöge der angenäherten Beziehung $C = 1{,}47 \cdot T_s$ berechnet. Für den Idealfall zweier Gase mit gleichen Molekulargewichten, Durchmessern und Leitfähigkeiten, die sich aber in den Sutherlandschen Konstanten unterscheiden, erhält man unter Annahme des Gesetzes (11) und der Werte C_1 für Luft und C_2 für Ammoniak eine Abweichung von nur 1,8 Proz. Haben also die Anziehungskräfte der Moleküle beider Komponenten gleiche Symmetrie, hier Kugelsymmetrie, so ist ihr Einfluß gering.

Tabelle I.

Gas	T_S	C berechnet aus T_S	C Vogel	C Landolt-Börnstein
Luft	81	119	117	117
N_2	77,5	114	110,6	—
O_2	90,6	133	138	—
CO	83	122	100	118
CO_2	194	285	277	274
NH_3	240	353	352	—
H_2O	373	548	—	673
C_2H_2	189	278	—	—
CH_4	108	159	144	—

§ 3.

Wir wollen nun Moleküle verschiedener Symmetrie betrachten, also z. B. Dipole und Quadrupole. Debye und Keesom haben aus der Vorstellung elektrostatischer Kräfte die van der Waalssche Anziehung berechnet. Wir benutzen hier die Ansätze von Keesom[1]), der gezeigt hat, daß für mehratomige Moleküle bei normalen Temperaturen die Richtwirkung im gegenseitigen Feld jedenfalls viel stärker ist als die Induktionswirkung, bei der die elektrischen Momente erst im Felde schon vorhandener Quadrupole entstehen.

Die potentielle Energie zweier Teilchen aufeinander ist nicht nur vom Abstand σ ihrer Mittelpunkte abhängig, sondern auch von den Winkeln, welche ihre Symmetrieachsen miteinander bilden. Man hat also unter Berücksichtigung des Boltzmannschen Verteilungsgesetzes über die verschiedenen Richtungen zu mitteln. Die hieraus resultierende Anziehungskraft wird also durch einen „Richtungseffekt" hervorgerufen. Bei der folgenden Rechnung muß man voraussetzen, daß der Abstand der elektrischen Systeme voneinander groß ist gegenüber ihrer Ausdehnung, sonst treten bei Quadrupolen auch Dipol- und Polwirkungen auf, d. h. in

1) H. Vogel, Ann. d. Phys. **43**, 1235, 1914.

1) W. H. Keesom, Physik. Zeitschr. **22**, 129, 643, 1921; **23**, 225, 1922.

der Entwicklung der potentiellen Energie nach Kugelfunktionen fallen die ersten Glieder nicht fort. Es scheint, daß die Dipole und Quadrupole mit einigem Spielraum innerhalb des gaskinetischen Volumens untergebracht werden können.

Die Dipole bestehen aus zwei entgegengesetzt gleichen Ladungen $\pm e$ im Abstande ε, die Quadrupole denken wir uns am einfachsten

Fig. 5.

gebildet aus zwei Dipolen, die so aneinandergelegt sind, daß z. B. die negativen Ladungen in der Mitte zusammenfallen, vgl. Fig. 5. Die gegenseitige Lage eines Molekülpaares ist gekennzeichnet durch drei Winkel ϑ_1, ϑ_2, φ, vgl. Fig. 6. Das linke Molekül (Index 1) ist um den Winkel φ aus der $(x-z)$-Ebene herausgedreht, das rechte (Index 2) liegt in der $(x-z)$-Ebene, ϑ_1, ϑ_2 sind die Winkel, welche die Molekülachsen mit der x-Achse bilden. Wir definieren die elektrischen Momente:

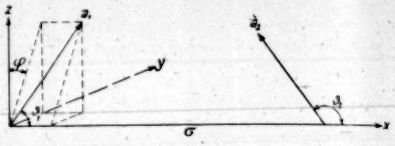


Fig. 6.

$$\text{Dipolmoment:} \quad \lambda = e \cdot \varepsilon$$
$$\text{Quadrupolmoment:} \quad \mu = 2 e \varepsilon^2.$$

Dann erhält man folgende Ausdrücke für die gegenseitige Energie:

1. Dipol—Dipol

$$E_{dd} = -\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\sigma^3}\{2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 - \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos\varphi\}. \tag{12}$$

2. Dipol—Quadrupol

$$E_{dq} = -\frac{3}{2}\frac{\lambda_1\mu_2}{\sigma^4}\{-2\cos\vartheta_1\cos^2\vartheta_2 + \cos\vartheta_1\sin^2\vartheta_2 + 2\sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos\vartheta_2\cos\varphi\}. \tag{13}$$

3. Quadrupol—Quadrupol

$$E_{qq} = -\frac{3}{4}\frac{\mu_1\mu_2}{\sigma^5}\{1 - 5\cos^2\vartheta_1 - 5\cos^2\vartheta_2 - 15\cos^2\vartheta_1\cos^2\vartheta_2 + 2(4\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 - \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos\varphi)^2\}. \tag{14}$$

Die Integration über alle möglichen Lagen ergibt den Mittelwert der Energie:

$$\overline{E} = \frac{\int E_\tau e^{-\frac{E_\tau}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{E_\tau}{kT}} d\tau}, \tag{15}$$

wo

$$d\tau = \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi$$

das Element des Winkelraums und $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad die Boltzmannsche Konstante ist. Wir machen nun die Voraussetzung, daß das Verhältnis der potentiellen zur kinetischen Energie so klein ist, daß man ohne allzu große Fehler die Entwicklung der e-Funktion mit dem ersten Gliede abbrechen darf. Im Sinne des Ansatzes von Reinganum[1]), der den Faktor $e^{C/T}$ für die Schwarmbildung einführte, ist auch der Sutherlandsche Ausdruck $1 + C/T$ eine derartige Annäherung. Da jedenfalls Sättigung der Richtungseinstellung kaum in Frage kommt, wird die gemachte Vereinfachung genügen. Es ist nun

$$\int E_\tau d\tau = 0,$$

dies bedeutet, daß alle Kraftlinien, die vom Molekül ausgehen, zu ihm zurückkehren. Wir erhalten dann statt (15)

$$\overline{E} = -\frac{1}{8\pi^2 kT}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} E^2 \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi$$

und gelangen zu folgenden Mittelwerten:

$$\overline{E_{dd}} = -\frac{2}{3}\frac{\lambda_1^2\lambda_2^2}{kT\cdot\sigma^6}$$
$$\overline{E_{dq}} = -\frac{\lambda_1^2\mu_2^2}{kT\cdot\sigma^8} \tag{16}$$
$$\overline{E_{qq}} = -\frac{14}{5}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kT\cdot\sigma^{10}}$$

Sind die Dipole und ebenso die Quadrupole untereinander gleich, so ist $\lambda_1 = \lambda_2$ und $\mu_1 = \mu_2$ und man erhält die Beziehung

$$\overline{E_{dq}} = 0{,}733\sqrt{\overline{E_{dd}}\cdot\overline{E_{qq}}}. \tag{17}$$

Die Anziehungskräfte beim Zusammentreffen von Dipolen mit Quadrupolen liegen also erheblich unter dem geometrischen Mittel (vgl. mit [11]). Das Zustandekommen dieses Ergebnisses läßt sich mathematisch folgendermaßen verständlich machen. Formel (12) entsteht durch

1) M. Reinganum, Ann. d. Phys. **38**, 649, 1912.

zweifache, (13) durch dreifache, (14) durch vierfache Gradientenbildung des Newtonschen Potentials $1/r$. Die bei der Differentiation auftretenden Zahlenfaktoren steigen dabei stärker an, als es einer geometrischen Reihe entspricht. Bei der Mittelwertbildung bleibt dieses Inhomogenerwerden der Felder erhalten.

Da sowohl E/kT als auch C/T das Verhältnis der potentiellen zur kinetischen Energie darstellen, muß $E \sim C \cdot k$ sein. Setzt man folgende Werte ein: $C =$ einige Hundert, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, $T = 3 \cdot 10^2$, $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}$, so erhält man die richtige Größenordnung für die Momente:

$$\lambda \sim 10^{-18} \text{ el. st. Einh.} \cdot \text{cm}$$

$$\mu \sim 10^{-26} \text{ el. st. Einh.} \cdot \text{cm}^2.$$

Die Ausdrücke (16) sind umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, da ja die Temperaturbewegung der Richtwirkung entgegenarbeitet. Ohne uns um die Frage nach der wahren Temperaturabhängigkeit der C zu kümmern, wollen wir hier das Ergebnis der Formel (17) auf die C übertragen, um die numerische Auswertung durchführen zu können; dann erhalten wir

$$C_{12} = 0{,}733 \cdot C_1 \cdot C_2 . \qquad (18)$$

Diese Formel kann im Sinne der Beobachtungen gedeutet werden, sie besagt, daß die Anziehungskräfte beim Zusammentreffen von Molekülen verschiedener Symmetrie vergleichsweise erheblich verringert sind, woraus nach den Gleichungen (1) bis (3) eine Vergrößerung der freien Weglänge und damit der inneren Reibung folgt. Die maximale Abweichung tritt naturgemäß dann ein, wenn die Gase angenähert im Verhältnis 1 : 1 gemischt werden. Setzt man im Idealfall zwei Gase mit gleichen Molekulargewichten, Durchmessern und Konstanten der Wärmeleitfähigkeit bzw. inneren Reibung, sowie gleichen Sutherlandschen Konstanten voraus, wobei etwa $C_1 = C_2 = T = 300$ sei, so erhält man bei Anwendung von (18), (3), (6) und (7) die in Fig. 7 gezeichnete Abweichung von etwa 7 Proz.

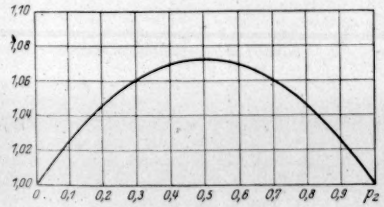


Fig. 7.

Für das Beispiel Luft-Ammoniak hat man (Luft: Index 1, Ammoniak: Index 2)

$$m_1 = 29,\ m_2 = 17,\ C_1 = 117,\ C_2 = 352$$
$$C_{12} = 149 .$$

Daraus ergibt sich folgende Tabelle für die A in Gleichung (8).

Tabelle II.

Temperatur	A_1	A_2
20 °C	1,03	0,69
60 °C	1,025	0,71
80 °C	1,02	0,72

Ähnliche Werte erhält man für $CO—NH_3$. Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 8 dargestellt.

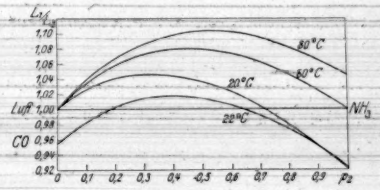


Fig. 8.

Ein Vergleich mit Fig. 1 zeigt, daß sowohl die Größenordnung als auch die Form der Mischungscharakteristik richtig wiedergegeben sind. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur zu größeren p_2-Werten. In der Fig. 8 bewirkt der Einfluß des Massenunterschiedes in den A noch eine Vergrößerung des eigentlichen Anziehungseffektes um etwa 1 Proz. Die Beobachtungen an Luft-Acetylen zeigen, daß hier die Dipolwirkung stark zurücktritt, immerhin ist ein deutlicher Einfluß vorhanden. Setzt man ähnliches für Äthylen voraus, so müßte Äthylen-Ammoniak eine stärkere Abweichung ergeben, die Kurve der inneren Reibung in Fig. 3 bestätigt dies. Die innere Reibung von Luft-Äthylen zeigte überhaupt keine Abweichung. Eine Vervollständigung des Versuchsmaterials besonders hinsichtlich der Reibungskoeffizienten, für welche die hier ausgeführte Überlegung mit höherer Sicherheit gilt als für die Wärmeleitfähigkeit, wäre dringend erwünscht. Es sei noch bemerkt, daß ein Maximum nur dann zustande kommt, wenn die Leitfähigkeiten bzw. Reibungskoeffizienten der Komponenten nahezu gleich sind, vgl. das Beispiel Luft-Acetylen. Charakteristisch ist nicht das Maximum als solches, sondern die Abweichung von der einfachen Mischungsregel, die z. B. durch den Ausdruck

$$L/(p_1 L_1 + p_2 L_2)$$

definiert werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Unterscheidung zwischen homöopolaren und heteropolaren Molekülen läßt eine Abweichung von der einfachen Mischungsregel von maximal etwa 7 Proz. erwarten, daneben sind natürlich alle Zwischenstufen möglich, falls nicht der ideale Fall vorliegt.

Der Notgemeinschaft hat der Verfasser für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

Greifswald, Juni 1928.

(Eingegangen 2. Juli 1928.)

Theorie der Erzeugung von sehr kurzen elektromagnetischen Wellen mittels Elektronenröhren. II. Teil[1]).

Von Josef Sahánek.

Im ersten Teile dieser Arbeit[2]) habe ich nachgewiesen, daß bei einer bestimmten Schaltung der Elektronenröhre (Triode), bei der die statische Charakteristik eine steigende ist, diese in einem bestimmten Bereich der Schwingungszahlen, der durch Ausmaß und Gestalt der Elektroden und durch die benutzten Elm. Kräfte bedingt ist, zu einer fallenden wird. Im weiteren will ich zuerst in einigen Punkten die Darstellung des ersten Aufsatzes ergänzen.

Die Schaltung der Röhre ist folgende[2]): Längs der Kathode ist der Potentialfall vom Glühstrome V_t; zwischen dem negativen Ende der Kathode und dem Gitter ist die Batterie mit der Elm. Kraft V_m eingeschaltet. Die Platte (Anode) ist durch den ziemlich großen Widerstand R an das Gitter angeschlossen. Der Widerstand R ist so zu wählen, daß durch jenen Strom, der in der Richtung vom Gitter zur Platte durchfließt, die Platte auf dem Potential irgendeines Punktes der Kathode erhalten werde. Weiter ist an die Bahn „Gitter—Platte" ein oszillationfähiges System angeschlossen, und zwar mit einer geeigneten Eigenfrequenz.

Eine Charakteristik der Leitungsbahn bezeichnet man als eine allgemein steigende dann, wenn innerhalb der Bahn dem Anwachsen der Elm. Kraft auch das Anwachsen der Stromstärke in der Richtung vom Potentialgefälle entspricht, und als eine fallende dann, wenn bei Eintritt des Fallens der Elm. Kraft die Vergrößerung der Stromstärke in der Richtung vom Potentialgefälle eintritt. In unserem Falle ist das Potentialgefälle in der Bahn „Gitter—Platte" gegen die Stromstärke gerichtet. Hat diese Bahn eine steigende Charakteristik, dann muß die Vergrößerung des Potentialgefälles innerhalb der Bahn notwendigerweise die Vergrößerung der Stromstärke in der Richtung des Gefälles d. h. das Sinken der wirklichen Stromstärke bewirken. Dem ist auch tatsächlich in unserem Falle so und es ist somit die statische Charakteristik der erwogenen Leitungsbahn eine steigende.

Die Leitungsfähigkeit der Bahn ist durch die Bewegung der Elektronen bedingt. Erwägen wir genauer deren Bewegung nach der energetischen Seite hin, um die entstehenden Änderungen feststellen zu können, wenn die Periode des angeschlossenen Systems reihenmäßig kongruent wird zur Zeit, innerhalb welcher die Elektronen die Bahn Gitter—Platte durchlaufen.

a) In den Raum Gitter—Platte bringt die durchs Gitter eintretende Ladung in jedem Zeitmoment eine gleich große Energie mit, die durch die Elm. Kraft der Batterie V_m und durch die Intensität des Emissionsstromes i_e gegeben ist. Mit Rücksicht auf das Potentialgefälle an der Kathode bringt keineswegs ein jedes Elektron die gleiche Energie zustande. Hiermit ist die in den Raum Gitter—Platte abgegebene Energie durch das Produkt der Intensität in der Richtung vom Gitter zur Platte i und der mittleren Potentialdifferenz zwischen Kathode und dem Gitter gegeben ($e_{MK} = V_m - {}^1/_2 V_t$).

b) Von dieser Energie wird im Widerstand R der Teil $e_{MD} \cdot i_D$ verbraucht, wenn i_D die Stromintensität im Kreise der Außenelektrode (Platte) und $e_{MD} = R i_D$ bezeichnet. Dabei hat jedes einfallende Elektron die mittlere kinetische Energie ${}^1/_2 e \cdot (V_m - e_{MD})$ (Fig. 1), die sich beim Einfall in Wärme umsetzt. Der gesamte Verlust beim Einfall innerhalb einer Sekunde ist daher ${}^1/_2 \cdot (V_m - e_{MD}) \cdot i_D$ und die gesamten Verluste überhaupt machen in einer Sekunde $e_{MD} \cdot i_D + {}^1/_2 \cdot (V_m - e_{MD}) \cdot i_D = {}^1/_2 \cdot (V_m + e_{MD}) \cdot i_D$. Das ist aber jene Energie, die die Ladung i_D aus dem Raume Kathode—Gitter mitbringt. Die zurückkehrende Ladung verläßt den Raum Platte—Gitter mit derselben Energie, mit welcher sie in den Raum eingetreten ist.

c) Ist nun die Elm. Kraft Gitter—Platte eine periodisch wechselnde $e'_{MD} = e_{MD} + e_0 \sin \omega t$, so ist die kinetische Energie des eintretenden Elektrons freilich wieder $e \cdot (V_m - {}^1/_2 V_t)$; denn die Elm. Kraft zwischen Gitter und Kathode (V_m, V_t) hat sich nicht geändert. Dagegen trägt das zurückkehrende Elektron die mittlere kinetische Energie ${}^1/_2 e \cdot (e'_{MD} + V_m - V_t) = {}^1/_2 e \cdot (e_{MD} + V_m - V_t) + {}^1/_2 e e_0 \sin \omega t$, falls $\tau \gg \vartheta$, wo $\tau = 2\pi/\omega$ und ϑ den Zeitraum darstellt, in dem

1) Tschechisch als Nr. 92. Spisy přír. fak. Masarykovy university (Publications de la faculté des sciences de l'université Masaryk).

2) Physik. Zeitschr. **26**, 368—376, 1925; Bild 2 und 4.

das Elektron die Strecke Gitter—Platte durchläuft. Dabei ist die Intensität des zurückkehrenden Stroms um $i_0 \sin \omega t$ größer, so daß sich die Energie pro Zeiteinheit bei dem Ladungsabgang aus dem Raum Gitter—Platte, um $\frac{1}{\tau} \frac{\tau_0}{2} i_0 \int_0^\tau \sin^2 \omega t \, dt = \frac{1}{4} e_0 i_0$ vergrößert hat.

Ebenso hat sich die mittlere kinetische Energie des einfallenden Elektrons auf $^1/_2 e (V_m - e_{MD})$,

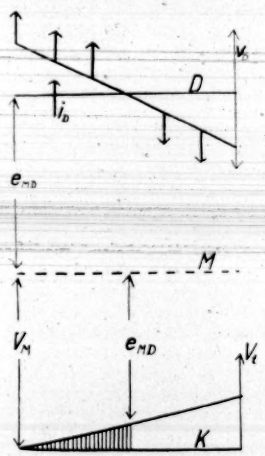


Fig. 1.

also um $-^1/_2 e e_0 \sin \omega t$ verändert. Zugleich ist die Intensität der einfallenden Ladung in $i_D - i_0 \sin \omega t$ übergegangen. Es ist demnach der Verlust an Energie durch den Einfall der Ladung auf die Platte um $^1/_4 e_0 i_0$ innerhalb einer Zeiteinheit gewachsen. Durch die Superposition der Elm. Kraft $e_0 \sin \omega t$ haben also die Verluste in der Bahn G.—P. um $^1/_2 e_0 i_0$ in einer Sekunde zugenommen. Die Bahn verhält sich für die Perioden $\tau \gg \vartheta$ wie der Ohmsche Widerstand. Und das ist mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung.

d) Nehmen wir abermals an, daß der konstanten Elm. Kraft e_{MD} die wechselnde Elm. Kraft $e_0 \sin \omega t$ superponiert ist. Aber nun sei $\tau = 2\pi/\omega$ reihenmäßig kongruent mit ϑ. In der Platte ist die Intensität $i_D + i_0 \sin \omega t$ und die Energie des einfallenden Elektrons ist durchschnittlich um $-^1/_2 e e_0 \sin \omega t$ vergrößert, so daß die Verluste an der Platte wieder um $^1/_4 e_0 i_0$ in der Sekunde größer sind als bei einer konstanten Elm. Kraft. Aber die Intensität des zurückfließenden Stroms ist von Stelle zu Stelle verschieden, und zwar so, daß sie sich in der Nähe der Platte D (Fig. 2) praktisch in Phase mit der Elm. Kraft $e_0 \sin \omega t$ befindet, wogegen sie an dem Gitter phasenmäßig um ϑ zurückgeblieben ist, wobei ϑ den Zeitraum angibt in welchem die Ladung von der Platte zum Gitter gelangt. Die Energie, die von der Ladung in den Raum Gitter—Kathode in der Sekunde zurückgebracht wird, erhält man durch Integration über den Raum DM. In der Berechnung habe ich nachgewiesen, daß diese Energie bei ebenen Elektroden zwar kleiner werden kann, als die durch die Ladung gelieferte Energie, aber niemals um soviel, daß dies die Verluste an der Platte $^1/_4 e_0 i_0$ übersteigen könnte, so daß die durch den Einfall bewirkten Verluste immer die gewonnene Energie übersteigen müssen und daß sie von der Quelle der wechselnden Elm. Kraft geliefert werden muß. Die Charakteristik der Bahn ist auch für diese Schwingungen eine steigende. Für diese Schlußfolgerung der Theorie sprechen sowohl die Erfahrungen des Verfassers selbst aus früherer Zeit, als auch diejenigen an

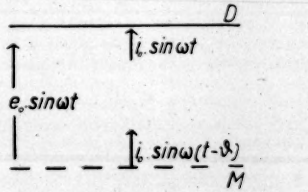


Fig. 2.

abweichenden Röhrenkonstruktionen erprobten Resultate anderer Autoren der jüngsten Zeit.

e) Wählt man Walzenelektroden, so erscheint das Potentialgefälle um so jäher am Gitter, als das Verhältnis der Halbmesser $r_D / r_M = d$ größer ist. Das Elektron, das von der Platte D im Moment der größten Potentialdifferenz e_{MD} angefangen hat zurückzulaufen, gelangt zu den Punkten des größten Gefälles, wenn bereits die Potentialdifferenz stark gesunken ist, und die Folge davon ist, daß es mit einer kleineren Energie abgeht, als bei den ebenen Elektroden. Nun hat die Rechnung gezeigt, daß das Plus an Energie beim Abgehen der Ladung aus dem Raum DM erst beim Verhältnis der Halbmesser $d > 2$ größer wird als die erhöhten Verluste an der Platte $^1/_4 e_0 i_0$. Ist also das Verhältnis von dem Halbmesser der Platte und des Gitters größer als zwei, so entsteht für bestimmte Schwingungszahlen die Inversion der Charakteristik der Bahn P.—G. Die Charakteristik beginnt fallend zu werden, und die Bahn kann zur

Oszillationserzeugung verwendet werden, freilich in einem bestimmten Bereich der Schwingungszahlen, welcher durch die benützten Elm. Kräfte und Elektrodendurchmesser bedingt erscheint. Diese Folgerung wurde durch die experimentelle Prüfung immer bisher bestätigt. Nur die Röhren mit $d > 2$ gaben Oszillationen. So entspricht von den tschechischen Röhren dieser Bedingung z. B. die Röhre Mars X und liefert leicht Oszillationen. Dagegen liefern andere Röhren derselben Firma bei denen die Bedingung nicht erfüllt ist (z. B. Mars G) keine Oszillationen. Auch in den Arbeiten anderer Autoren kann man sich überzeugen, insofern sie die Ausmaße der Elektroden angeben, daß die zu Oszillationen geeigneten Röhren dieser Bedingung entsprechen[1]).

2. Zwischen den Resultaten, die von verschiedenen Autoren betreffs der Kurzwellenerzeugung mittelst der Methode Barkhausen-Kurz gemacht worden sind, und deren Variationen, besteht der wesentliche Unterschied: die einen Beobachter haben gefunden, daß die Wellenlänge der entstehenden Oszillationen nur von dem Elektrodenausmaß und von den benützten Elm. Kräften, aber keineswegs auch von dem angeschlossenen oszillationsfähigen System abhängig ist[2]), die anderen dagegen haben zwar gleichfalls die Abhängigkeit von den Elektroden und von Elm. Kräften gefunden, aber in dem Sinne, daß durch diese nur ein bestimmter Oszillationsbereich bedingt ist, innerhalb dessen jedwelche Oszillationen zu gewinnen seien durch Anschließung eines passenden Oszillationssystems. Die Wellenlänge ist daher in einem bestimmten Bereich durch das angeschlossene oszillationsfähige System mitbestimmt[3]). Man hat auch Oszillationen beiderlei Art an derselben Röhre gefunden[4]). Manchmal treten auch infolge der Wirkung von Oszillationskreisen Änderungen der Wellenlänge von wenig Prozenten zutage, so daß man sie leicht für Messungsfehler halten kann. Aufgabe der weiteren Abhandlung besteht darin, die im ersten Teile dargelegte Theorie in der Weise zu erweitern, um durch sie einige später angeführte Tatsachen zu erklären, evtl. eine gemeinsame Grundlage für die Erklärung der Wellen beider hier angeführten Arten ausfindig zu machen. Vorher will ich hier einige an der Röhre Mars X gemachte Messungen anführen, die die Fakta aus dem ersten Teil dieser Arbeit ergänzen sollen. Bei den Mars-X-Röhren ist nämlich das Verhältnis d günstiger als bei den Schrack-Röhren, die bei den ersten Versuchen benutzt worden sind, und man kann daher einen breiteren Oszillationsbereich erwarten als bei diesen.

Das Oszillationssystem wurde anfangs nur durch Ableitungen von den Elektroden hergestellt, die ca. 40 cm lang; vertikal und parallel waren. Von ihren Enden war die weitere Leitung zu einer vierfachen Schnur zusammengeflochten, die zu den Batterien und zum Widerstand R führte. Bei Änderung der Elm. Kraft zwischen Gitter und Platte in Grenzen $110 \geq e_{MD} \geq 65$ Volt fand ich eine Änderung der Wellenlänge zwischen $92{,}6 \leq \lambda \leq 94{,}4$ cm vor (Tab. I).

Tabelle I.

$R = 10^5 \Omega$ $e_{MD} = R i_{MD}$

i_{MD} MA	e_{MD} Volt	λ cm
1,1	110	
1,0	100	93,8
0,9	90	93,8
0,88	80	92,6
0,7	70	94,4
0,65	65	—
Röhre	80,5	86,5
2	116,5	86,0

Tabelle II.

$e_{MD} = 60$ Volt.

a cm	λ cm
16	96,2
24	108,5
29	120,2
40	150,6
45	152,8
52	157

Tabelle III.

Röhre 1			Röhre 2		
e_{DM}	I	λ	e_{MD}	I	λ
49	54,5	115	44	45	111
49	50	113	52	45	108
49	36	108	84	45	100
49	40	107			
79	30	99	80,5	25	86,5
81	25	94	94	25	85
			98	25	85
			108	25	86
			116	25	86

1) Lewi Tonks (Physical Rev. **30**, 510, 1927) kommt zu derselben Bedingung für $r_D / r_M > 2$. Er bestätigt auch daß man bisher experimentell keine Oszillationen gewinnen konnte für Röhren, bei denen $r_0 / r_M > 2$. — Kapzov-Gwosdower, Zeitschr. f. Phys. **45**, 117, 1927.

2) Barkhausen u. Kurz, Physik. Zeitschr. **21**, S. 1—6, 1920; Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54—88, 1924.

3) Gill and Morrel, Phil. Mag. **44**, 161, 1922, Sahánek l. c.

4) Kapzov-Gwosdower l. c. S. 114.

Die Änderung der Elm. Kraft um 69 Proz. löste also maximal eine Änderung der Wellenlänge λ um 2 Proz. aus. Die Ableitungen schwangen als Oszillationssystem wie eine Halbwelle mit den Spannungsknoten an den Enden und mit dem Schwingungsbauch in der Mitte. Die Länge der Ableitungen betrug 40 cm; falls man die Länge der Einführung vom unteren Ende der Röhre bis zur Elektrode ca. 7,5 cm dazuzählt, so entspricht im ganzen diesem System die Welle $\lambda = (40 + 7{,}5) \cdot 2 = 95$ cm. Und dies stimmt mit der gefundenen Wellenlänge ganz gut überein. Bei einer anderen Röhre Mars X entsprach der Änderung e_{MD} um 45 Proz. der Wellenänderung λ nur um 0,6 Proz. (Tab. I).

Hat man am unteren Ende der Röhre 5 mm dicke Drähte als Antennen angeschlossen und die eine am Ausgang des Gitters, so daß sie in einer horizontalen Geraden zu liegen kommen (die Ableitungen blieben unverändert, vertikal, 40 cm lang), so entsteht die Möglichkeit durch Längenänderung der Antennen die Wellenlänge bei konst. Elm. Kräften e_{MD} und V_m zu ändern. Eine der Messungen bietet die Tab. II. Bei Änderung der Antennenlänge von 16 cm auf 40 cm, änderte sich die Wellenlänge um 54,4 cm, d. h. 56,5 Proz., wobei die Potentialdifferenz zwischen Gitter und Platte unverändert blieb. Dabei erschienen bei $\lambda = 108{,}5$ cm die Oszillationen am stärksten. Bei einer weiteren Verlängerung der Antennen kamen wieder Oszillationen mit einer kürzeren Welle zum Vorschein. So z. B. bei Antennen $a = 16$ cm, $e_{MD} = 80{,}5$ Volt fand man die Welle $\lambda = 94{,}6$ cm. Nun wurden die Antennen bei der unveränderten Größe e_{MD} so lange verlängert, bis wieder die Welle $\lambda = 94{,}6$ cm zum Vorschein kam. Es geschah bei $a = 63$ cm. Der Antennenzuwachs betrug 47 cm, was eben der halben Wellenlänge entspricht. Demgemäß sollte die ganze Antenne wie $^3/_4\lambda$ mit dem Schwingungsbauch am Ende in Schwingungen gebracht werden. Davon konnte man sich durch das Verschieben des vertikalen Drahtes in der Richtung der Antenne, längs dieser überzeugen. Der Draht stand in Verbindung mit dem auf die Welle $\lambda = 94{,}6$ cm abgestimmten Lecher schen System. Bei weiteren Messungen (die auf Tab. II nicht angegeben sind) wurde e_{MD} auf 37,5 Volt herabgesetzt (Antenne 40 cm), wobei sich die Wellenlänge nicht änderte. Bei Verlängerung der Antennen nahm die Wellenlänge nur allmählich zu und die Oszillationsintensität blieb gering. Das hing offenbar mit der Dämpfung in den Ableitungen zusammen, und zwar war bei diesen Ableitungen jetzt der Spannungsknoten an der Stelle, wo sich diese zur Schnur verbanden. Um den Einfluß von den Zuleitungen zu beseitigen, ersetzt man die Antennen durch Röhrchen, die vom Gitter und von der Platte parallel ausgingen und deren Länge gewechselt werden konnte und deren Enden durch einen Kondensator von 250 cm überbrückt waren. Von diesen führten zusammengedrehte Leiter zum Widerstand R und zur Gitterbatterie. Die Länge der Röhrchen vom unteren Ende der Elektronenröhre zum Kondensator ist mit 1 bezeichnet. Aus Tab. III ist ersichtlich, daß hier wie im früheren Fall an den Antennen, jetzt die Wellenlänge von der Länge der parallelen Leiter 1 abhängig ist. Der Längenänderung dieser von 25 cm auf 54,5 cm entspricht jedoch die Wellenänderung von 94 cm auf 115 cm. Aus dem zweiten Teile der Tab. III ersieht man bei $1 = 25$ cm, daß die Wellenlänge praktisch von der Elm. Kraft zwischen Gitter und Platte nicht abhängig ist. Dagegen aber war es bei $1 = 45$ möglich, durch Abänderung dieser Elm. Kraft von 44 Volt auf 84 Volt eine Änderung der Wellenlänge von 111 cm auf 100 cm auszulösen. Wäre die Änderung der Wellenlänge indirekt proportional der Wurzel der Elm. Kraft, müßte sich die Welle in unserem Fall von 111 cm auf 80 cm ändern und daher ist wirkliche Verkürzung viel geringer.

Aus den angeführten Beobachtungen geht hervor: das günstigere Verhältnis d bei den Röhren Mars X ermöglicht unter Beibehaltung der konstanten äußeren Elm. Kräfte die Oszillationen, und zwar in einem viel breiteren Bereich der Schwingungszahl als es bei Röhren mit kleinerem d der Fall ist, ein Umstand, der mit der Theorie gut übereinstimmt. Änderungen am Oszillationssystem verursachen ebenso Änderungen der Wellenlänge, und zwar so: wenn man das System vergrößert, so vergrößert sich anfangs die Wellenlänge viel langsamer, als es der Vergrößerung des Systems entsprechen sollte, dann aber wächst sie innerhalb eines bestimmten, relativ engen Grenzgebiets gleichmäßig mit der Systemvergrößerung, jedoch nimmt bei einer weiteren Systemvergrößerung die Wellenlänge immer langsamer zu. Die Oszillationen werden dabei immer schwächer bis sie endlich gänzlich aufhören. Es ist ersichtlich, daß die Wellenlänge nicht nur durch das angeschlossene System, sondern auch durch die Verhältnisse innerhalb der Leitungsbahn bedingt ist. Man muß sich dessen bewußt sein, daß die Intensität des alternierenden Stroms innerhalb der Bahn eigentlich immer als phasenmäßig zu der Elm. Kraft verschoben erscheint. Und zwar, geht man von kleinen Schwingungszahlen aus, so ist anfänglich die Elm. Kraft e_{MD} mit der Stromintensität in Phase. Mit wachsender Schwingungszahl bleibt die Intensität immer mehr

und mehr in der Phase zurück, bis endlich bei einer bestimmten Schwingungszahl die Verschiebung gleich π ist. In diesem Fall besitzt die Intensität zahlenmäßig wieder gleiche momentane Werte wie bei den sehr kleinen Schwingungszahlen, von denen sie sich aber durch das Vorzeichen unterscheidet. Die Bahn verhält sich bei dieser Schwingungszahl wie ein konstanter negativer Widerstand, so z. B. wie etwa der elektrische Bogen bei kleinen Amplituden und bei einer kleinen Schwingungszahl. In diesem Falle hat die Bahn keinen Einfluß auf die Schwingungszahl der Oszillationen, die durch die Thomsonsche Formel ($\lambda = 2\pi\sqrt{LC}$) gegeben ist. Im Hinblick auf diesen Punkt entsteht nun bei höheren Schwingungszahlen eine Phasen-Verspätung der Intensität gegenüber der Elm. Kraft, geradeso wie sie bei dem Bogen durch Einfluß von Hysterese zu entstehen pflegt. An der Seite kleinerer Schwingungszahlen erscheint dagegen die Intensität gegen die Elm. Kraft voraus. Im ersteren Fall verursacht die Phasenverschiebung im Oszillationskreis dieselbe Änderung wie die Einschaltung einer Selbstinduktion, und zwar eine um so größere, je größer die Phasenverschiebung ist. Die wirkliche Schwingungszahl ist kleiner, als sie dem Ausmaße des Oszillationssystem entsprechen sollte. Diese Abweichung von der Thomsonschen Formel wurde bereits früher bei dem elektrischen Bogen beobachtet[1]). Dementgegen erscheint an der Seite der kleineren Schwingungszahlen die Intensität der Elm. Kraft vorausgehend, was ähnlich wirken muß wie die Einschaltung der Kapazität in den Kreis, und zwar einer um so geringeren als die Verschiebung in der Phase größer ist. Die Wirkung der Phasenverschiebung muß also als Verkürzung der wirklichen Wellenlänge gegenüber der berechneten zutage treten, was wieder mit den oben angeführten Messungsresultaten völlig übereinstimmt.

3. Das einer ganzen Reihe von Methoden zur Erzeugung der kurzen elektromagnetischen Wellen gemeinsame Kennzeichen ist der Umstand, daß in dem Raum zwischen den Elektroden, der die oszillationsfähige Bahn bildet, ein doppelter Elektronenstrom besteht. In der einen Richtung läuft der konstante Strom. Beispielsweise bei der Triode zwischen Gitter und Platte in der Richtung vom Gitter, oder bei der Diode (Magnetron), der von der Kathode zur Anode laufende Strom. Der zweite Elektronenstrom hat eine entgegengesetzte Richtung und seine Intensität ändert sich periodisch nach der Periode der Elm. Kraft des angeschlossenen Oszillationssystems. Bei der in dieser Arbeit benutzten Methode entstehen nun diese Änderungen dadurch, daß den Elektronen, die durch das Gitter einfliegen, verschiedene Geschwindigkeiten zukommen. Die Variation der Geschwindigkeit wird dabei vom Gefälle des Kathodenpotentials bestimmt. (v_t Heizstrom.) Bei der Methode Gill-Morell wird die Intensitätsänderung durch die verschiedene sekundäre Elektronenemission auf der Platte herbeigeführt, die ihrerseits von den Änderungen der Gefällegeschwindigkeit des konstanten (primären) Elektronenstroms veranlaßt worden ist, beim Magnetron erscheint (durch das magnetische Feld) der konstante Teil der Elektronen von der Anode abgekehrt. Änderungen der Elm. Kraft an den Elektroden rufen Änderungen der Intensität der einfallenden Ladung hervor und hiermit auch Änderungen der Intensität des zurücklaufenden Elektronenstroms.

Wir werden also im weiteren die Eigenschaften der Leitungsbahn erwägen, die durch zwei Elektroden begrenzt ist. Von diesen wird eine zur Quelle der veränderlichen Elektronenemission (Kathode), während die andere ein positives Potential gegenüber der ersten (Anode) haben wird. Zwischen Kathode und Platte (Anode) möge nebst der konstanten Elm. Kraft e_D, eine mit der ersten in Serie eingeschaltete veränderliche Elm. Kraft $e_0 \sin \omega t$ wirken. Die statische Charakteristik der Bahn ist eine steigende; denn, wenn wir die Potentialdifferenz zwischen Platte und Kathode vergrößern, vergrößert sich auch innerhalb der Röhre die Intensität in dieser Richtung.

Gehen wir von der Bewegungsgleichung des sich von der Kathode zur Platte bewegenden Elektrons aus

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = e e_D f(x) + e e_0 \cdot \sin \omega t \cdot f(x) ,$$

wo $f(x)$ die Funktion ist, die die Art des Potentialgefälles zwischen den Elektroden angibt und durch die Form und Größe der Elektroden bestimmt ist. Im Falle von Ebenenelektroden ist $f(x) = 1/d$ eine Konstante (d bezeichnet die Entfernung beider Elektroden). Es gibt dann:

$$\frac{d^2x}{dt} = \frac{e}{m} (e_D + e_0 \sin \omega t) \cdot \frac{1}{d} . \qquad (1)$$

Durch Integration bekommen wir für die Geschwindigkeit in einem Moment t, falls sich die Ladung von der Kathode in der Zeit t_0 angefangen hat zu bewegen

$$\frac{dx}{dt} = \frac{e}{m} \cdot \frac{e_D}{d} (t - t_0) + \frac{e}{m} \cdot \frac{e_0}{d} \cdot \frac{1}{\omega} (\cos \omega t_0 - \cos \omega t) .$$

1) H. Barkhausen, Das Problem der Schwingungserzeugung. 1907, S. 70.

Der zweite Teil des Ausdrucks rechts ist für $\omega = 0$ gleich Null und für große Frequenzen kann man immer den Ausdruck $\frac{e_0}{d} \cdot \frac{1}{\omega}$ gegenüber $\frac{e_D}{d}$ vernachlässigen. Also gilt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{e}{m} \cdot \frac{e_D}{d} (t - t_0) . \qquad (1')$$

Aus dieser Gleichung resultiert dann infolge weiterer Integration für diejenige Zeit, die verstreicht, bevor das Elektron von der Kathode zur Anode gelangt,

$$\vartheta = d \sqrt{\frac{2m}{e} \cdot \frac{1}{e_D}} . \qquad (2)$$

Die auf ein Elektron wirkende Kraft ist nach (1)

$$f = \frac{e}{d} (e_D + e_0 \sin \omega t) .$$

Die Arbeit, die durch diese Kraft bei der Bewegung des Elektrons von der Kathode zur Anode geleistet worden ist, ist dann durch das Integral

$$\begin{aligned} A = \int_0^d f \cdot dx &= \frac{e}{m} \cdot \frac{e e_D}{d^2} \int_{t_0}^{t_0+\vartheta} (e_D + e_0 \sin \omega t) \cdot (t - t_0)\, dt \\ &= \frac{2e}{\vartheta^2} \left| \frac{1}{2} \vartheta^2 e_D - e_0 \left| \frac{\vartheta}{\omega} \cos \omega (t_0 + \vartheta) + \frac{1}{\omega^2} (\sin \omega t_0 - \sin \omega (t_0 + \vartheta)) \right| \right| \\ &= e \left| e_D - \frac{2 e_0}{\omega \vartheta} \cos \omega (t_0 + \vartheta) + \frac{2 e_0}{(\omega \vartheta)^2} [\sin \omega (t_0 + \vartheta) - \sin \omega t_0] \right| \\ &= e \left| e_D - \frac{2 e_0}{\omega \vartheta} [\cos \omega t_0 \cdot \cos \omega \vartheta - \sin \omega t_0 \cdot \sin \omega \vartheta] \right. \\ &\quad \left. + \frac{2 e_0}{(\omega \vartheta)^2} [\sin \omega t_0 \cdot \cos \omega \vartheta + \cos \omega t_0 \cdot \sin \omega \vartheta - \sin \omega t_0] \right| \end{aligned} \qquad (3)$$

gegeben.

Die Energie, welche die elektromotorischen Kräfte e_D und $e_0 \sin \omega t$ in einer Sekunde liefern, ist im Hinblick darauf, daß zur Zeit t_0 von der Kathode die Elektronenanzahl in der Zeit dt ausgeht, nach der Voraussetzung:

$$dN = \frac{1}{e} (i_D + i_0 \sin \omega t_0)\, dt$$

gleich:

$$E_k = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A \cdot dN = e_D i_D + \frac{e_0 i_0}{\omega \vartheta} \sin \omega \vartheta + \frac{e_0 i_0}{(\omega \vartheta)^2} [\cos \omega \vartheta - 1] . \qquad (5)$$

Im Hinblick darauf, daß $\cos \omega \vartheta - 1 = -2 \sin^2 \frac{\omega \vartheta}{2}$ ist, bekommen wir für die in der Zeiteinheit gelieferte Energie den Ausdruck

$$E_k = e_D i_D + e_0 i_0 \left[\frac{\sin \omega \vartheta}{\omega \vartheta} - \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \frac{\omega \vartheta}{2}}{\left(\frac{\omega \vartheta}{2}\right)^2} \right] . \qquad (6)$$

Wir wollen nun den Wert dieser Energie für bestimmte Werte $\omega \vartheta$ untersuchen.

a) Ist $\omega \vartheta$ äußerst gering, was bedeuten soll, daß die Periode der wechselnden Elm. Kraft im Verhältnis zum Zeitraume, binnen dessen das Elektron die Strecke Kathode—Platte durchfliegt, groß erscheint, ist

$$E_k = e_D i_D + \frac{e_0 i_0}{2} .$$

Der Ausdruck $e_D i_D$ bedeutet aber die durch die Quelle der konstanten Elm. Kraft abgegebene Energie. Es mußte demnach die Quelle der periodischen Elm. Kraft das Energiequantum $\frac{e_0 i_0}{2}$ liefern und das stimmt mit der Wirklichkeit überein, denn die statische Charakteristik der Diode ist eine steigende.

Bei geringen Schwingungszahlen verhält sich die erwogene Leitungsbahn der periodischen Elm. Kraft gegenüber wie ein Ohmscher Widerstand.

b) Für $\omega \vartheta = 2 \pi k$ ist

$$\frac{\sin \omega \vartheta}{\omega \vartheta} - \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \frac{\omega \vartheta}{2}}{\left(\frac{\omega \vartheta}{2}\right)^2} = 0$$

und demnach

$$E_k = e_D i_D .$$

Ist der Zeitraum, in welchem das Elektron die Strecke Kathode—Platte durchläuft, das gesamte Vielfache der Schwingungsdauer der periodischen Elm. Kraft, so besteht zwischen dieser und der periodischen Intensität die Phasenverschiebung $\pi/2$.

c) Den eingeklammerten Teil des Ausdrucks (6) kann man auch schreiben wie folgt:

$$\eta = \frac{2\sin\frac{\omega\vartheta}{2}}{\omega\vartheta}\left(\cos\frac{\omega\vartheta}{2} - \frac{1}{\omega\vartheta}\sin\frac{\omega\vartheta}{2}\right) \quad (7)$$

Wir wollen nun die Fälle kennenlernen, in denen dieser Ausdruck gleich Null ist. Das kommt vor, wenn

I. $\dfrac{\sin\frac{\omega\vartheta}{2}}{\frac{\omega\vartheta}{2}} = 0$, das ist für $\omega\vartheta = 2\pi k$,

$k = 1, 2, 3 \ldots$

Die zweite Reihe der genügenden Werte sind die Wurzeln der Gleichung

II. $\operatorname{tg}\dfrac{\omega\vartheta}{2} = \omega\vartheta$,

was der annullierte Ausdruck in der Klammer (7) ist. Bestimmen wir aus den Wurzeln der Gleichungen I und II die Werte der Verhältnisse τ/ϑ und ordnen wir sie nach der Größe, so bekommen wir

$$\frac{\tau}{\vartheta} = \infty,\ 2{,}7,\ 1,\ 0{,}68,\ 0{,}50,\ 0{,}40,\ 0{,}33,\ 0{,}29 \text{ usw.}$$

Für diese Werte, die zum Teile mit den in b) erhaltenen Werten als kongruent erscheinen, ist immer die durch die Quelle der Elm. Kräfte aufgebotene Energie binnen einer Sekunde wieder gleich

$$E_k = e_D i_D .$$

Da außer den hier angegebenen Werten keine solchen vorkommen, die den Ausdruck (7) Null gleich setzen, begrenzen diese abwechselnd die Bereiche, innerhalb deren der Ausdruck (7) einmal positiv, das zweitemal negativ ist. Wir wollen nun diese Bereiche feststellen, und kennzeichnen zugleich das entsprechende Vorzeichen des η (7).

I.	$\infty \geq \tau \geq 2{,}7\,\vartheta$	$\eta > 0$	$0 < \vartheta < 0{,}37\tau$	
II.	$2{,}7\,\vartheta \geq \tau \geq 1\,\vartheta$	$\eta < 0$	$0{,}37\,\tau < \vartheta < \tau$	
III.	$1\,\vartheta \geq \tau \geq 0{,}68\,\vartheta$	$\eta > 0$	$\tau < \vartheta < 1{,}47\tau$	
IV.	$0{,}68\vartheta \geq \tau \geq 0{,}50\,\vartheta$	$\eta < 0$	$1{,}47\tau < \vartheta < 2{,}0\tau$	(8)
V.	$0{,}50\vartheta \geq \tau \geq 0{,}40\,\vartheta$	$\eta > 0$	$2{,}0\,\tau < \vartheta < 2{,}5\tau$	
VI.	$0{,}40\vartheta \geq \tau \geq 0{,}33\,\vartheta$	$\eta < 0$	$2{,}5\,\tau < \vartheta < 3\,\tau$	
VII.	$0{,}33\vartheta \geq \tau \geq 0{,}29\,\vartheta$	$\eta > 0$	$3\tau \quad < \vartheta < 3{,}5\,\tau$	

Es folgen demnach hintereinander Bereiche von Schwingungszahlen die immer enger sind und innerhalb deren die erwogene Bahn abwechselnd einen positiven und negativen Widerstand hat. In den Bereichen II, IV, VI ist der Bahnwiderstand negativ und man kann daher die Bahn zur Erzeugung von Oszillationen benützen, deren Schwingungszahl durch die entsprechende Ungleichung (8) begrenzt erscheint. Weil die Wellenlänge $\lambda = c\tau$ ist, geben (8) die Wellenlängen an, die zu gewinnen sind. So ist es im Idealfall möglich durch Abänderung des Oszillationssystems, ohne die Elm. Kräfte zu ändern, im Bereich II diese Wellen zu erzeugen: $\lambda_1 = 2{,}7\,c\vartheta$ bis $\lambda_2 = c\vartheta$, d. i. die Wellenlänge könnte man von dem Randwerte bis auf ein Drittel herabsetzen. Der zweite Oszillationsbereich ist schon viel enger, der dritte wieder enger als der zweite usw. Während man in II nach (8) die kleinste Welle lediglich durch Abänderung des Oszillationssystems um 170 Proz. vergrößern kann, ist im Bereiche IV eine Vergrößerung nur noch um 30 Proz., im Bereiche VI lediglich 21 Proz. möglich. Bezeichnet man $\lambda_1 = c\vartheta$, so sind die mittelgroßen Wellen in den hier angeführten Bereichen $1{,}85\,\lambda_1$, $0{,}59\,\lambda_1$, $0{,}37\,\lambda_1$. Diese Wellen sind nicht harmonisch, und es steht auch in Hinblick auf das Ausmaß der Bereiche (8) nicht zu erwarten, daß beim Übergang von Bereich zu Bereich gerade die harmonischen Wellen zum Vorschein kommen.

Das, was hier für Ebenenelektroden gefunden worden ist, gilt allerdings auch für Walzenelektroden, wenigstens qualitativ. Die Feststellung und Abgrenzung der Bereiche würde vielleicht nach der quantitativen Seite hin ein wenig abweichend ausfallen, von besonderer Wichtigkeit sind aber die Änderungen hinsichtlich der Energie. Wird die Kathode zur Elektrode mit geringerem Durchmesser, so werden die energetischen Verhältnisse für Oszillationen minder günstig erscheinen, denn die von der Kathode abgehende Ladung wird sofort an der Stelle des größten Potentialgefälles sein und folgerichtig wird die Geschwindigkeit, mit der die größte Ladung auf die Anode einfallen wird, größer werden, die Wärmeverluste werden sich auf Kosten der Oszillationsenergie vergrößern. Wählt man dagegen zur Kathode die Elektrode, welche von größerem Durchmesser ist, als ihn die Anode hat, so wird die von der Kathode ausgehende Ladung anfangs in einen Raum mit geringerem Potentialgefälle sich bewegen, und wird in die Stellen ihres jähen Aufstieges evtl. gelangen, bis sich die periodische Elm. Kraft bereits mit der Zeit wesentlich verändert

hat. Also wird beispielsweise die größte Ladung auch die größte Beschleunigung erhalten, wenn die periodische Elm. Kraft von positiven Werten auf negative gesunken ist. Demzufolge wird die Beschleunigung der größten Ladung kleiner und es bleibt ein desto größerer Energieüberschuß, den man in Oszillationsenergie umsetzen kann. Den ganzen Vorgang kann man sich noch einmal kurz folgendermaßen vergegenwärtigen: Die Batterie einer konstanten Elm. Kraft e_D liefert in der Zeiteinheit in den Raum zwischen den Elektroden ein bestimmtes Energiequantum, das nicht wechselt, wenn man mit ihr in Reihe eine periodische Elm. Kraft eingeschaltet hat, denn die mittlere Intensität erfuhr hierdurch keine Änderung. Insolange es keine periodische Elm. Kraft gibt, geht die sämtliche abgegebene Energie in Wärme an der Anode bei Elektronenfall über. Schaltet man nun auch eine periodische Elm. Kraft ein, so ändert sich die Energie der einfallenden Ladung, und zwar so, daß sie in bestimmten Fällen wächst, dann muß der Zuwachs durch die Quelle der periodischen Elm. Kraft wettgemacht werden; in bestimmten Bereichen der Schwingungszahlen wird sie im Gegenteil geringer, d. h. der Energieüberschuß wird in Oszillationsenergie umgewandelt, so daß man als Quelle der periodischen Elm. Kraft ein oszillationsfähiges System wählen kann. Ist nun seine Dämpfung entsprechend gering, so können sich die Oszillationen dauernd erhalten.

Aus der dritten Kolonne der Ungleichungen (8) ersieht man, daß man umgekehrt eine und dieselbe Schwingungszahl $n = \frac{1}{\tau}$ in einem bestimmten Bereich für ϑ gewinnen kann. Und zwar hat man wieder eine Gruppe von Bereichen für ϑ, in denen man Wellen von bestimmter Länge gewinnen kann. ϑ ist aber von der Elm. Kraft e_D bestimmt, falls man die Entfernung der Elektroden nicht wechselt. Das bedeutet, daß man eine bestimmte Welle in einigen Bereichen der Elm. Kraft e_D gewinnen kann. In einem gegebenen Bereich kann man sie fließend ändern und immer durch eine entsprechende kleine Abänderung des Oszillationssystems dieselbe Schwingungszahl erreichen.

Der Konstruktion einer unseren Voraussetzungen genügenden Röhre stehen einige Schwierigkeiten entgegen. Denken wir an Ebenenelektroden, dann ist die Oszillationsenergie nach (6) und (7) $e_0 i_0 \cdot \eta$. Dabei ist $e_0/i_0 = e_D/i_D = R$ der Röhrenwiderstand. Ausdruck für die Oszillationsenergie kann man daher mit $E_0 = \frac{e_0^2}{R} \cdot \eta$ wiedergeben.

Bei den Dioden ist gewöhnlich der Widerstand R von der Ordnung $10^4\,\Omega$ und da wir e_0 im Verhältnis zu e_D als gering angesetzt haben, ist die Oszillationsenergie derart klein, daß sie für uns nicht zum Vorschein kommt. Es wäre notwendig eine Diode mit kleinem Innenwiderstand herzustellen, also eine mit steiler statischen Charakteristik. Vorteilhafter wäre eine Diode mit Walzenelektroden. Die Kathode muß aber als Außenelektrode gewählt werden, mit einem größeren Durchmesser als die Anode. Hierdurch aber wird wieder die Steilheit der Charakteristik verschlechtert, denn das Elm. Kraftgefälle ist in der Nähe der Kathode gering. Es wäre notwendig die Durchmesser der Elektroden klein zu wählen. Dadurch wird freilich ϑ auch kleiner und es ist daher nicht ausgeschlossen, daß man mittels einer solchen Diode noch kürzere Wellenlängen als die bisher erreichten, gewinnen könnte. Es war mir bisher nicht möglich, eine Röhre mit den hier angegebenen Eigenschaften herzustellen und daher werde ich die Resultate der Theorie an Hand der im ersten Teile der Arbeit benützten Methode verifizieren.

4. Bei dieser Methode kann man sich den Vorgang im Raume Gitter—Platte so vorstellen: der durchs Gitter eintretende konstante Strom bringt in jeder Sekunde ein gleich großes Quantum Energie mit, so daß er sich wie eine die konstante Energie in der Sekunde liefernde Batterie benimmt. In der Richtung von der Platte zum Gitter fließt der Elektronenstrom, dessen Intensität in der Nähe der Platte der Elm. Kraft zwischen Platte und Gitter proportional ist. Also beziehen sich die Ausführungen der vorigen Abteilung (3) der Arbeit auf ihn. Ein Unterschied besteht nur darin, daß beim Entstehen der Oszillationen ein Teil der gelieferten Energie an der Platte in Wärme umgesetzt wird. Im ersten Teile dieser Arbeit ist nun gezeigt worden, daß diese Verluste bei Ebenenelektroden größer sind als die gewonnene Energie nach (6) und daß daher bei Ebenenelektroden überhaupt keine Oszillationen entstehen können. Erst bei Benutzung von Walzenelektroden, wo $q = r_D/r_G > 2$, ist der Gewinn nach der zu (6) analogen Gleichung größer als die Verluste an der Platte und die Oszillationen sind möglich. Nach (8) existiert nun eine ganze Reihe von Bereichen, wo der zweite Teil des Ausdrucks an der rechten Seite der Gleichung (6) negativ ist. Ist der Verlustzuwachs in der Platte bei der Oszillationsentstehung kleiner als dieser negative Wert, müßte es möglich sein, auch in diesen weiteren Bereichen Oszillationen zu gewinnen. Weil nun die Energie, die man in Oszillationen umsetzen kann, im zweiten, dritten usw. Bereich immer kleiner ist, so ist es klar, daß bei

den Ebenenelektroden, da man in dem ersten Bereich keine Oszillationen erzeugen kann, um so weniger die Möglichkeit besteht, solche in den weiteren Bereichen gewinnen zu können. Bei den Walzenelektroden dagegen ist diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen. Im ersten Teil dieser Arbeit habe ich darauf (S. 13) hingewiesen. Durch die Ungleichungen (8) wurde die Breite der einzelnen Oszillationsbereiche festgesetzt. In unserem Falle aber wird die Breite der Bereiche unter dem Einfluß des Verlustzuwachses in der Platte bei Oszillationenentstehung wesentlich vermindert.

Ich habe den Versuch unternommen, diese weiteren Bereiche unter abermaliger Benutzung der Röhre Mars X zu finden. Für $i_a = 1{,}05\,MA$, $R = 6{,}10^4\,\Omega$ und daher $e_D = 63$ Volt wurde es möglich zwei Oszillationsbereiche zu gewinnen, lediglich durch Änderung der Ausmaße des angeschlossenen Oszillationssystems (Antennen a). Für $a = 18$ cm fand ich die Wellenlänge $\lambda = 110$ cm, bei der allmählichen Kürzung der Antennen sank sie jäh, und zwar bei $a = 16$ cm fand ich die Wellenlänge $\lambda = 54$ cm bei $a = 6$ cm fand ich die Wellenlänge $\lambda = 48$ cm.

Während die erste Welle mit den schon früher gefundenen Wellen übereinstimmt, welche dem ersten Oszillationsbereich angehören, gehört die zweite Welle, da die Elm. Kraft e_D unverändert geblieben ist, offensichtlich dem zweiten Bereich an. Nach (8) ist die mittlere Welle des zweiten Bereiches $\lambda_2 = 0{,}39\,\lambda_1$ für Ebenenelektroden.

In unserem Falle würde unserer Mittelwelle des zweiten Bereiches $\lambda_2 = 50$ cm die mittlere Welle im ersten Bereich $\lambda_1 = 128$ cm entsprechen. Nach Tab. II befindet sich bei gegebenem $e_D = 63$ Volt die gefundene Welle $\lambda = 110$ cm am Rande der kürzeren Wellen des ersten Bereichs. Im Bereich war es möglich die Wellenlänge von 96 cm bis 150 cm abzuändern, so daß die mittlere Welle des Bereiches $\lambda = 123$ cm war. Diese steht mit λ_1 ganz gut in Übereinstimmung. Da es nur mittels Abänderung des Oszillationssystems möglich ist, die Welle $\lambda = 54$ cm auf $\lambda' = 48$ cm abzuändern, wobei die Oszillationen noch intensiv genug waren, so daß es möglich wäre, die Wellenlänge noch weiterhin zu verkürzen, gehört der gegebenen Elm. Kraft e_D wiederum der ganze Wellenbereich an, freilich ein viel engerer als derjenige des ersten Bereichs, was wieder in Übereinstimmung steht mit den Folgerungen der Theorie (Ungleichungen [8]).

Viel leichter waren weitere Bereiche aufzufinden, wenn man zur Oszillationserzeugung zwei parallel eingeschaltete Röhren benutzt hat. Fig. 3 zeigt den Sockel für beide Röhren. Es ist eine Ebonitplatte, in die 3 cm lange Messingröhrchen gut passend eingelassen wurden, die mit den Klemmen s leitend verbunden wurden. Ein hölzernes Stäbchen p hielt den Sockel in der Höhe ca. 40 cm über der Tischebene. Beide Elektronenröhren wurden beiderseits des Sockels derart eingeschoben, daß sich innerhalb der Röhrchen die Füße der Elektronenröhren gegebenenfalls berührten. Die Ableiter von den Klemmen wurden sofort zu einer einzigen nach unten gerichteten Schnur gewunden. Bei dieser Schaltung zeigte sich, daß die Oszillationen nun in sehr geringem Maße in ihrer Intensität von

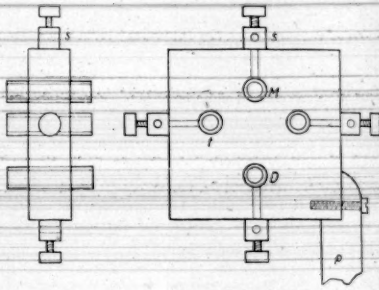


Fig. 3.

den Zuleitungen beeinflußt werden, besonders für den zweiten und für den dritten Bereich. Auch der Anschluß von Antennen in der Nähe der Klemmen s hatte einen geringen Einfluß auf die Wellenlänge, wie noch nachgewiesen werden wird. Aus welchem Bereich die Oszillationen bei der gegebenen Elm. Kraft e_D kommen, das entschied die Intensität des Heizstromes. Manchmal stellten sich bei höherer Heizintensität Oszillationen des ersten Bereichs, bei niedrigerer Oszillationen des zweiten, evtl. auch des dritten Bereiches ein, sonst aber auch umgekehrt. So z. B.:

i_t	e_D	λ	Oszillationsintensität
Amp.	Volt.	cm	
0,122	$\geqq$ 106	—	oszilliert nicht
0,122	105	45,6	wenig intensiv
0,122	100	46	intensiv
0,122	96	46	minder stark
0,122	94	—	oszilliert nicht
0,128	100	89	intensiv

Aus den angeführten Daten ist zugleich ersichtlich, daß man im zweiten Bereich gerade so wie im ersten wiederum innerhalb gewisser Grenzen die Elm. Kraft abändern kann, ohne daß sich die Wellenlänge praktisch änderte. Es ändert sich dabei nur die Oszillationsintensität.

Das Oszillationssystem wird dabei durch die Elektroden und durch ihre Ableiter gebildet. Durch Verschieben eines senkrecht auf der gemeinsamen Achse der Röhre stehenden und mit einem abgestimmten Lechersystem verbundenen Drahtes konnte man sich überzeugen, daß bei den Klemmen der Spannungsknoten, an den Elektroden aber die Spannungsbäuche liegen. Änderte man die Länge dieses Systems durch Verschiebung der Gußstifte in den Röhrchen am Sokkel und bezeichnete man die Entfernung der unteren Isolationsflächen der Röhren l, so fand man:

$i_t = 0{,}122$ Amp.	$e_D = 95$ Volt	$l = 4{,}0$ cm	$\lambda = 46$ cm
$i_t = 0{,}122$ Amp.	$e_D = 95$ Volt	$l = 5{,}0$ cm	$\lambda = 47$ cm
$i_t = 0{,}122$ Amp.	$e_D = 95$ Volt	$l = 6{,}2$ cm	$\lambda = 48$ cm
$i_t = 0{,}129$ Amp.	$e_D = 97$ Volt	$l = 6{,}2$ cm	$\lambda = 86$ cm
$i_t = 0{,}128$ Amp.	$e_D = 100$ Volt	$l = 6{,}2$ cm	$\lambda = 89$ cm

Mit der Vergrößerung des Systems wenigstens innerhalb der kleinen hier angeführten Grenzen, wuchs wiederum die Wellenlänge und die Vergrößerung der Heizintensität hatte wieder das Hinüberschwenken der Oszillationen in den ersten Bereich zur Folge, gleichzeitig tritt ein bedeutender Einfluß auf die Wellenlänge hervor, der durch den Wechsel des Heizstroms verursacht ist. Die Herabsetzung der Heizintensität um ein Tausendstel Ampere bewirkt bei gleichzeitiger Steigerung der Elm. Kraft zwischen Platte und Gitter um 3 Proz. eine Verlängerung der Welle um 3 cm. Die am Lechersystem zustandegekommenen Maxima waren bei diesen Messungen so scharf, daß man sie wiederholt bis auf einen Millimeter auffinden konnte.

Während bei Benutzung von einer Röhre die Antennen einen wesentlichen Teil des Oszillationssystems bildeten, durch deren Änderung man wesentlich die Wellenlänge abändern konnte, hatten die Antennen bei Benutzung von zwei Röhren und unter Befestigung der Antennen in der Nähe des Spannungsknotens, also an den Klemmen s, auf die Wellenlänge keinen Einfluß. Stellte man sie senkrecht zur Richtung der gemeinschaftlichen Röhrenachse, so konnte man die von ihnen ausgestrahlten Wellen in ihrer Abhängigkeit von ihrer Länge verfolgen. In der folgenden Tafel bedeutet a die Länge der Antennen, von denen die eine wieder an die Plattenklemme, die zweite an die Gitterklemme angeschlossen ist, max zeigt die Lage der Brücke an Lecher-Drähten für die drei nacheinanderfolgenden Maxima der Galvanometerausschläge, α bedeutet die Größe des ersten Maximums, welches in Teilstrichen der Skala ausgedrückt ist:

a	8,5	10	10,5	11	11,5	12	13	15 cm
max	33	33	33	33	33	33	33	33 cm
	56	56	56	56	56	56	56	56 cm
	79	79	79	79	79	79	79	79 cm
α	47	59	65	66	65	56	21	7 mm

Die Wellenlänge ist für a in den Grenzen von 8,5 cm bis 15 cm vollständig konstant und gleich $2 \cdot 23 = 46$ cm. Dagegen wechselt die von den Antennen ausgestrahlte Energie, indem sie bei $a = 11$ cm ihr Maximum erreicht, worauf sie mit dem Anwachsen der Antennen viel schneller sinkt, als sie vor dem Maximum gestiegen ist.

Zu den Versuchen wurden im ganzen 6 Röhren Mars X verwendet, die in vielen verschiedenen Paaren benutzt worden sind, wobei man immer Oszillationen finden konnte. Ich führe im weiteren einige Fälle an. Die im Rahmen stehenden Zahlen bedeuten die Nummern bestimmter Röhren.

1,2	$i_t = 0{,}140$ Amp.	$e_D = 100$ Volt	$\lambda = 46$ cm
1,3	$i_t = 0{,}140$ Amp.	$e_D = 49$ Volt	$\lambda = 110{,}4$ cm
	0,148 Amp.	63	51 cm
	0,150 Amp.	90	23,3 cm
	0,150 Amp.	100	23,1 cm
1,4	$i_t = 0{,}118$ Amp.	$e_D = 40$ Volt	$\lambda = 124$ cm
	0,142 Amp.	56,4 Volt	$\lambda = 111$ cm
	0,154 Amp.	113 Volt	$\lambda = 56$ cm
4,5	$i_t = 0{,}152$ Amp.	$e_D = 113$ Volt	$\lambda = 45{,}2$ cm
	0,142 Amp.	47 Volt	113,2 cm
1,5	$i_t = 0{,}154$ Amp.	$e_D = 80$ Volt	$\lambda = 92{,}4$ cm
1,6	$i_t = 0{,}156$ Amp.	$e_D = 80$ Volt	$\lambda = 46{,}2$ cm
2,3	$i_t = 0{,}152$ Amp.	$e_D = 100$ Volt	$\lambda = 47$ cm

Interessant ist besonders die Kombination der Röhre Nr. 1 und Nr. 3, wobei durch Wechsel der Elm. Kraft e_D von 49 Volt auf 100 Volt fortschreitend Wellen 110,4 cm, 51 cm und 23,1 cm erreicht wurden, die offenbar drei verschiedenen Bereichen angehören. Kombinationen von Röhren Nr. 1 und 4 und Nr. 4, 5 liefern unter gleichen Bedingungen die Wellen 56 cm und 45,2 cm. Sehr deutlich zeigte sich die Verschiebung aus dem einen in den anderen Bereich bei dem Paar von Röhren Nr. 1, 5, wie folgende Tabelle angibt:

$i_t = 0{,}142$ Amp.

e_D Volt	90	91	92,5	93	100	101	113	115
λ cm	49,0	23,4	23,4	23,2	23,0	nichtosz.	46,0	45,6

Die Intensität des Heizstromes (i_t) war dabei konstant. Die Welle 49 cm bei $e_D = 90$ Volt, die den früheren Erfahrungen gemäß dem zweiten Oszillationsbereich gehörte, ging plötzlich bei $e_D = 91$ Volt in Oszillation über, die kürzer als die halbe Länge, $\lambda = 23{,}4$ cm, war und daher dem dritten Oszillationsbereich angehörte. Die Steigerung e_D um weitere 9 Proz. veranlaßte die Kürzung dieser Welle um nicht ganze 2 Proz., so daß wir wieder ersehen, daß es wieder einen, nur aber einen äußerst engen Bereich der Elm. Kraft gibt, in welchem es möglich ist, elektromagnetische Wellen zu erzeugen, deren Länge nur in geringem Maße von der Elm. Kraft abhängt (e_D). Bei $e_D = 101$ Volt hören die Oszillationen auf. Erst bei 113 Volt kamen sie wieder zum Vorschein, aber es entspricht ihnen die Welle 46 cm. Es sind also wieder die Oszillationen in den zweiten Bereich übergegangen. Es war möglich, auch Oszillationen des ersten Bereichs zu gewinnen, wenn innerhalb der Grenzen 101—113 Volt, wo es keine Oszillationen gab, die Intensität des Heizstroms gesteigert worden ist. So wurde z. B. gefunden

$i_t = 0{,}160$ Amp., $e_D = 105$ Volt, $\lambda = 86$ cm.

Es gab aber auch Fälle, wo zugleich zwei Wellen zweier Bereiche zum Vorschein kamen. Ich führe abermals als Beispiel an, die Messung an einem Röhrenpaar Nr. 1, 5. n bedeutet die Lage der Brücke des Lecherschen Systems am Punkte des Maximums, a den entsprechenden Ausschlag des Galvanometers, Δ dann die Differenzen der n für die einander entsprechenden a.

n cm	13,5	17,5	25,4	37,3	41,6	49,2	61,1	65,8	73,0
a mm	100	74	96	95	74	94	93	75	93
Δ cm	—	—	11,9	11,9	24,1	11,9	11,9	24,2	11,9

Es entstanden also gleichzeitig die Wellen $\lambda_1 = 23{,}8$ cm und $\lambda_2 = 48{,}3$ cm.

Die oben angeführten experimentellen Erfahrungen zeigen, daß man bei gegebener Anordnung elektromagnetische Wellen gewinnen kann, deren Länge einerseits vom Oszillationssystem, andererseits von der verwendeten Elm. Kraft abhängt. Bei unverändertem Oszillationssystem und im kleinen Grenzbereich der Elm. Kraft e_D kann man drei Wellen gewinnen, deren Längen nahezu ganze Brüche derselben Zahl sind, aber nicht genau, so daß es keine harmonischen Wellen sind. Bei der längsten Welle kann man die Elm. Kraft e_D in einem recht breiten Grenzbereich abändern, ohne daß sich die Welle wahrnehmbar geändert hätte. Auch den zwei anderen Wellen entsprechen gewisse, nun aber bedeutend engere Bereiche der Elm. Kraft e_D, in denen sich die Wellenlänge nur wenig ändert. Einen wesentlichen Einfluß auf das Erscheinen der Wellen, hat der Heizstrom.

Es wurden aber auch zwei Wellen gewonnen, die zwei benachbarten Bereichen angehörten. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den Folgerungen der oben angeführten Theorie.

5. Wählt man bei der hier zur Wellenerzeugung benutzten Methode den Widerstand zwischen Gitter und Platte recht groß, so daß der konstante Strom in der Platte i_D gering ist und steigert man die Gitterspannung allmählich von Null ab, so entstehen die Oszillationen unter bestimmter Spannung. Dabei zeigt es sich, daß sich im Augenblick der Oszillationsentstehung der Plattenstrom i_D einigermaßen verstärkt. Die Steigerung rührt her offensichtlich von der Krümmung der Charakteristik an ihrem Ende, an dem nun die Röhre tätig ist. Die Vergrößerung i_D entspricht der Vergrößerung der Verluste im Widerstand R. Da sich die von dem Gitterkreis gelieferte Energie nicht ändert, ist es klar, daß dies auf Kosten der Oszillationsenergie geschehen ist. Der Spannungsbereich in welchem Oszillationen möglich sind, muß sich daher verengen. Ersetzen wir den Widerstand R durch eine Batterie, die eine größere Elm. Kraft hat, als die Gitterspannung ausmacht, und schalten wir diese mit dem negativen Pol an die Platte ein, wird die Platte mehr negativ als die Kathode und wir gehen hiermit zu der Methode Barkhausen-Kurz über. Diese Methode ist dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der gewonnenen

Wellen nur von den benutzten Elm. Kräften abhängt. Beim Oszillationseintritt erscheint im Kreis Platte—Gitter ein die Plattenbatterie ladender Strom, der eine höhere Elm. Kraft besitzt als die Gitterbatterie. Das Auftreten dieses Stroms kann man sich durch das Entstehen einer virtuellen Kathode in der Nähe der Platte als die Folge einer starken Raumladung erklären[1]). Ist der Strom einmal entstanden, dann sind die für die Entstehung der Oszillationen notwendigen Bedingungen dieselben wie bei der in dieser Arbeit benutzten Methode, denn die Elm. Kraft wird wieder periodische Schwankungen des Stromes P.—G. hervorbringen.

Da nun ein Teil der Elektronen, die jetzt auf die Platte einfallen, die Plattenbatterie ladet, und also dieser ein größeres Energiequantum abgibt, als in dem Raum Kathode—Gitter gewonnen worden ist, kommt es zu einer weiteren wesentlichen Einschränkung der Oszillationsbereiche. Wird der Bereich sehr eng, so scheint dann die Länge der gewonnenen Welle nur von benutzten Spannungen abzuhängen und ist überhaupt nicht durch die angeschlossenen Systeme bedingt. Bei den zu diesem Zwecke von mir unter kleinen negativen Elm. Kräften an der Platte vorgenommenen Proben zeigte sich, daß eine Möglichkeit besteht, die Wellenlänge bei konstanter Spannung an der Platte und dem Gitter durch Vergrößerung des Oszillationssystems innerhalb der Grenzen von einigen Prozenten abzuändern. Diese Änderungen kann man nicht für Beobachtungsfehler halten, denn die Maxima erscheinen derart scharf, daß man die Wellenlänge wie üblich ohne Schwierigkeiten bis 0,1 Proz. festzustellen vermag.

Aus dieser Theorie folgt, wenn das Plattenpotential niedriger ist als das Kathoden-Potential, daß der Bereich, in welchem die Oszillationen unabhängig von der Elm. Kraft e_D erscheinen, desto enger wird, je niedriger das Plattenpotential ist. Nach (6) ist die Oszillationsenergie bei bestimmten τ und ϑ, die der Gleichung (7) genügen, dem Produkt $e_0 i_0$ proportional. Da bei der Einschränkung bei (2) e_0 im Vergleich zu e_D gering sein soll, wird man eine desto größere Energie gewinnen können, je größer e_D sein wird. Der Oszillationsbereich wird um so breiter, je höher e_D wird. Diese Folgerungen der Theorie stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten Kapzov-Gwosdowers[1]). Die zitierte Stelle bezieht sich zwar auf Oszillationen der Gill-Morell-Art, aber auch bei Oszillationen von der Art Barkhausen ist aus Fig. 2 in derselben Arbeit der Einfluß des angeschlossenen Systems auf die Wellenlänge ersichtlich. Die durch Kurve I und Kurve IX gekennzeichneten Oszillationen wurden durch dieselbe Röhre in den gleichen Bereichen der Elm. Kraft $e_D = e_G$ gewonnen und auch bei derselben Heizung, nur das Oszillationssystem wurde abgeändert.

I. $e_D = 50—90$ Volt $\lambda = 130—95$ cm
$= 40—90$ Volt $\lambda = 125—90$ cm.

Die Verminderung des Oszillationssystems hatte eine durchschnittliche Kürzung der Wellenlänge von 5 Proz. zur Folge.

Der Umstand, daß bei der Methode Barkhausen-Kurz die Wellenlänge ohne Anschluß irgendeines bestimmten Oszillationssystems an die Röhre den Änderungen der Elm. Kraft e_D entsprechend wechselt, läßt sich dadurch erklären, daß die Elektroden nebst ihren Ableitungen und Zuführungen eine mannigfaltige Reihe von Oszillationssystemen bilden, deren Schwingungszahlen ordnungsmäßig mit den möglichen Schwingungszahlen kongruent erscheinen, so daß man in der Praxis einen stetigen Bereich der Schwingungszahlen erzwingen kann. Der Bereich der möglichen Oszillationen ist bei bestimmter Elm. Kraft e_D, wie nachgewiesen worden ist, ein sehr enger und die Oszillationen außerhalb des Bereiches werden von der Röhre gedämpft. Bei stetiger Änderung von e_D rückt der Bereich von möglichen Oszillationen ebenfalls stetig vor und erzwingt Oszillationen der entsprechenden Schwingungszahl. Für diese Erklärung spricht auch die Erfahrung, daß Barkhausen-Kurzsche Schwingungen leichter durch kleinere Senderöhren als durch Empfangsröhren zu gewinnen sind, denn bei letzteren sind die Längenausmaße der Elektroden und Zuleitungen gewöhnlich viel zu klein für die vorkommenden Schwingungszahlen. Dagegen werden Oszillationen vom Typus Gill-Morell durch die letzteren leicht erzeugt. Diese Erklärung wird auch durch die Messungen Kapzov-Gwosdower[2]) bestätigt, die zeigten,

1) Levi Tonks (Physical Review **30**, 50, 1927) geht von der Gleichung für die Raumladung im Raume Gitter—Platte aus. Das Entstehen des Plattenstroms erklärt er eben durch die Einführung der virtuellen Kathode und zeigt, daß der Kreiswiderstand unter bestimmten Bedingungen negativ wird und daß man die Röhre dann zur Oszillationserzeugung verwenden kann.

1) (L. c. 3), S. 119. Gehen wir jetzt zur näheren Betrachtung der Eigenschaften der Schwingungen der GM-Art über, so sehen wir schon aus Fig. 2, daß die Forderung der Theorie, λ sollte von der Gitterspannung unabhängig sein, desto strenger erfüllt ist, je höher die Gitterspannung und je positiver oder je weniger negativ die Anodenspannung ist. Bei negativer Anodenspannung verkürzt sich der Bereich, in welchem die GM-Schwingungen vorkommen.

2) l. c. S. 119.

daß Barkhausen-Kurzsche Schwingungen dann entstehen, wenn im Bereich der möglichen Oszillationen die Wellen viel kürzer sind, als die Grundwelle des angeschlossenen Systems und viel länger sind als die erste Oberwelle des Systems. Dagegen entstehen Oszillationen von der Art Gill-Morell, falls die Schwingungszahl des Systems den Schwingungszahlen des möglichen Bereichs entsprechend ist.

Bei der Methode Barkhausen-Kurz kommen auch Oszillationen von höheren Bereichen vor, wie schon Scheibe[1]) gezeigt hat. Das Verhältnis zwischen der Welle des ersten und des zweiten Bereichs bewegte sich hier zwischen 1,54 bis 2,04 (Taf. VII, p. 82), was wiederum mit den Folgerungen der oben ausgearbeiteten Theorie in guter Übereinstimmung steht.

6. Einen speziellen Fall der Theorie aus dem dritten Teile dieser Arbeit bildet die Erklärung der Oszillationserzeugung durch die Methode Gill-Morell, die die sekundäre Emission (Dynatron) gebraucht[2]). Bei dieser Methode wird die Elektronenquelle von der Platte gebildet. Die Emission hängt ab von der momentanen Geschwindigkeit, mit der die primären Elektronen auf sie einfallen. Das primäre Elektron erhält eine bestimmte Geschwindigkeit v_0 zwischen Kathode—Gitter, welche durch die konstante Elm. Kraft der Gitterbatterie e_{KG} gegeben ist. Im Raume Gitter—Platte vermindert sich die Elektronengeschwindigkeit durch Einfluß der Elm. Kraft zwischen Gitter—Platte $e_{GP} = e_P + e_0 \sin \omega t$, vorausgesetzt, daß die sekundäre Emission dem momentanen Werte der Differenz der Elm. Kraft $e_{KG} - e_{GP}$ proportional ist. Die Elm. Kraft e_{GP} sinkt innerhalb der Bahn in der Richtung vom Gitter zur Platte. Das bedeutet, daß in dem Augenblick, da $e_0 \sin \omega t$ den größten Wert passiert, die sekundäre Emission am geringsten ist und daher die durch die sekundäre Emission und die Elm. Kraft e_{GP} hervorgerufene Stromintensität in der Ebene der Platte den Wert $i_P - i_0 \sin \omega t$ besitzt. Ist wiederum ϑ die Zeit, innerhalb der das Elektron die Strecke von der Platte zum Gitter durchläuft, so verläßt die Platte in der Zeit t_0 bis $t_0 + dt$ die folgende Anzahl Elektronen:

$$dN = \frac{1}{e} (i_P - i_0 \sin \omega t_0)\, dt\,. \qquad (9)$$

Dadurch ändert sich für uns in der Gleichung (5) bloß das Vorzeichen bei den Ausdrücken mit $e_0 i_0$ und die durch die Elm. Kräfte während einer Sekunde zur Bewegung der Ladung gelieferte Energie ist analog wie bei (6):

$$E_K = e_P i_P + e_0 i_0 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \frac{\omega \vartheta}{2}}{\left(\frac{\omega \vartheta}{2}\right)^2} - \frac{\sin \omega \vartheta}{\omega \vartheta} \right\}. \qquad (10)$$

Dies besagt, daß dort, wo wir früher den Bereich von fallenden Charakteristiken hatten, es nunmehr steigende Charakteristiken gibt und umgekehrt. In diesem Falle ist die Berechnung ganz analog derjenigen, die schon Gill und Morell in ihrer Arbeit gefunden, so daß sie durch die Ungleichungen (8) gegebenen Bereiche, und zwar I und III durch dieselben Werte begrenzt erscheinen, welche die genannten Autoren bereits festgesetzt haben.

Für kleine Frequenzen ist nun die Charakteristik eine fallende und liefert die maximale Oszillationsenergie $e_0 i_0/2$, was zu bedeuten hat, daß sie sich bei kleinen Frequenzen benimmt wie der konstante negative Widerstand. Mit wachsender Schwingungszahl wird die Oszillationsenergie vermindert, bis sie für $\tau = 2{,}7\ \vartheta$ endlich Null wird. Es folgt dann ein Bereich mit steigender Charakteristik bis für $\tau = \vartheta$, dann wieder ein Oszillationsbereich in den Grenzen $\vartheta \geqq \tau \geqq 0{,}68\ \vartheta$. Diese zwei Bereiche haben auch die Autoren gefunden. Betreffs weiterer Bereiche existieren bis jetzt keine experimentellen Daten. Oszillationen können freilich hier nicht im ganzen Bereich gewonnen werden, hängen sie ja doch obendrein von der Dämpfung der benutzten Oszillationssysteme ab. Für die Bereichsbreite sind bei dieser Methode die Verhältnisse günstiger als bei den früher besprochenen. Auf die Platte fällt hier nämlich immerfort ein konstanter Elektronenstrom ein, so daß der ganze in einer Periode durch die oszillierende Elm. Kraft bewirkte Energieverlust null ist, zum Unterschied von den früheren Methoden, wo letzterer die Unmöglichkeit einer Oszillationserzeugung mittels der Ebenenelektrodenröhren und die Verengung der Bereiche bei zylindrischen Elektrodenröhren zur Folge hatte. Wir können also erwarten, daß es gelingt, durch die Methode Gill-Morell, die die sekundäre Emission benutzt, Oszillationen sogar bei Röhren mit ebenen Elektroden zu erzeugen.

7. Es kommt hier auch die Methode von Žáček[1]) in Betracht. Bei dieser wurde zur Erregung von kurzen Wellen die Hullsche Schaltung für das Magnetron benutzt. Der Unterschied gegenüber dem Fall, wo man sich des Magnetrons zur Erregung von langen Wellen bedient hat, liegt darin, daß das Oszil-

1) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 81, 1924.
2) Gill u. Morell, Jahrbuch d. dr. Tel. **27**, 54—56, 1926.

1) A. Žáček, Čas. pro pěst. mat. a fysiky **53**, 378, 1923—24 (Praha).

lationssystem hier keine Änderungen des magnetischen Hilfsfeldes bewirkt, sondern, indem es an beide Elektroden gebunden ist, Variationen der Elm. Kraft zwischen Kathode und Anode hervorruft.

Erwägt man vorerst den stationären Zustand, so wird durch die Einwirkung des magnetischen Feldes ein Teil der von der Kathode zur Anode fliegenden Elektronen wieder zur Kathode zurückgekrümmt. Hierdurch vermindert sich der Strom im Kreis Platte—Kathode, der ohne die Einwirkung des magnetischen Feldes den Emissionsstrom der Kathode bildete. Steigert man bei unverändertem magnetischem Feld die Elm. Kraft e_D zwischen Kathode und Platte, steigt die Intensität innerhalb dieser Bahn und umgekehrt. Die statische Charakteristik dieser Bahn ist also eine steigende. Die Verhältnisse innerhalb der Diode sind dabei analog zu denjenigen in der Triode bei der in dieser Arbeit benutzten Methode. Wir haben hier wieder einesteils einen konstanten Elektronenstrom von der Kathode zur Platte, dem durch die konst. Elm. Kraft eine bestimmte Energie verliehen wird. Die oszillierende Elm. Kraft leistet im Hinblick auf den konstanten Strom während einer Periode eine Arbeit, die null ist. Gibt es keine oszillierende Elm. Kraft, so fällt ein Teil der Ladung auf die Platte, der andere Teil kehrt zurück, geradeso wie in der Triode. Der Unterschied ist nur der, daß das zurückkehrende Elektron in der Triode seine Energie zurückgewinnt, mit der es hinter das Gitter von der Kathode aus eingetreten ist, hier aber diese gewonnene Energie zurückgibt. Wirkt jetzt eine oszillierende Elm. Kraft, so beginnt mit ihr synchron die Intensität des rückkehrenden Stroms sich zu ändern. Um in Übereinstimmung mit früheren Erörterungen zu bleiben, betrachten wir die periodische Elm. Kraft als positiv, wenn sie wieder von der Kathode zur Platte sinkt. Dann ist die momentane Intensität des zurückfließenden Stroms in der Plattenebene mit der Elm. Kraft in Phase. In der Zeit t_0 bis $t_0 + dt$ verschiebt sich in der Plattenebene (ungefähr) folgende Anzahl Elektronen:

$$dN = \frac{1}{e}(i_P + i_0 \sin \omega t_0)\, dt .$$

Auf das zurückkehrende Elektron wirkt nun die Kraft

$$f = \frac{e}{d}(e_0 \sin \omega t - e_D),$$

denn e_D strebt in umgekehrter Richtung als das positive e_0. Wir beachten dabei die magnetischen Kräfte nicht, da sie keine Arbeit leisten. Dem Elektron aber kommt nun beim Bewegungsanfang die Energie $e \cdot e_D$ zu, die es bei der Bewegung von der Kathode zur Platte gewonnen hat. Die Arbeit, die die Elm. Kräfte bei der Bewegung des Elektrons von der Platte aus zur Kathode leisten, ist wie früher (in 3)

$$A = \int_0^d f\, dx = -e e_D + \frac{e}{d}\int_0^d e_0 \sin \omega t \cdot dx .$$

Addiert man zu der ursprünglichen Energie $e e_D$ des Elektrons, die von den Elm. Kräften gelieferte Arbeit A, so bekommen wir die resultierende, von den Elm. Kräften tatsächlich geleistete Arbeit $A' = \frac{e}{d}\int_0^d e_0 \sin \omega t\, dx$.

Es liegt auf der Hand, daß die Berechnung wieder zu einem analogen Resultat führen würde, wie wir es in (6) erhalten haben. Es werden sich hier wiederum den Bereichen II, IV und VI usw. entsprechende Bereiche vorfinden (8), innerhalb deren wieder Oszillationen möglich sein werden. Da aber auch die Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen synchron abwechselt und in Phase mit der Oszillations-Elm. Kraft wechselt, entstehen abermals Verluste, wie bei der Triode, die notwendigerweise die wirklichen Oszillationsbereiche im Vergleich zu den Bereichen in (8) verengen müssen.

8. Das Resultat der Arbeit kann man folgendermaßen zusammenfassen. Man hat eine gemeinsame Grundlage für die Erklärung einer Reihe der zur Erzeugung kurzer elektromagnetischer Wellen benutzten Methoden darin gefunden, daß man die Energieänderungen in der Diode mit Ebenenelektroden erwogen hat, bei der aus der Kathode ein Elektronenstrom ausgeht, der mit der äußeren periodischen Elm. Kraft synchron abwechselt. Durch die Gleichung (6) ist der Arbeitseffekt der wirkenden Elm. Kräfte gegeben. Da der Arbeitseffekt einer konstanten Elm. Kraft durch den Anschluß einer periodischen Elm. Kraft nicht abgeändert wird, bestimmt der zweite Teil des Ausdrucks die Bedingung, unter der sich die Diode wie ein positiver und unter der sie sich wie ein negativer Widerstand benimmt. Es gibt in diesem Fall eine Reihe von Bereichen, innerhalb deren bei Beibehaltung derselben Elm. Kräfte Oszillationen möglich sind. Die mittleren Wellen dieser Bereiche sind keine harmonischen Wellen.

Im weiteren ist hier nachgewiesen, daß der in der erwogenen Diode vor sich gehende Verlauf analog ist demjenigen in den Röhren bei einer Reihe von benutzten Methoden. Bei diesen erscheinen nur durch evtl. weitere Bedingungen die Oszillationsbereiche eingeschränkt.

Experimentell ist an der Hand einer bestimmten Röhrenart die Existenz dieser unter der Einwirkung derselben äußeren Elm. Kräfte stehenden Oszillationsbereiche erbracht worden. Weiter ist eine Reihe von Messungen durchgeführt worden, welche das Ausmaß des ersten Bereiches sowohl hinsichtlich der Wellenlänge, als auch der Elm. Kraft bei konstanter Wellenlänge bestimmen. Desgleichen hat man eine Reihe von Theoriefolgerungen an experimentellen Resultaten anderer angeführter Autoren verifizieren können.

Brünn, Januar 1928.

Physikalisches Institut, Masaryk Universität.

(Eingegangen 14 Mai 1928.)

Eine neue Methode unmittelbarer Steuerung der Luft durch elektrische Schwingungen.

Von Max Brenzinger und Friedrich Dessauer.

Nahezu alle Einrichtungen, die elektrische Schwingungen in akustische oder auch umgekehrt akustische Schwingungen in elektrische umsetzen, benutzen dazu ein mechanisches Zwischenglied, eine Membran, schwingende Drähte oder Metallbänder. Dadurch kommen aber Fehlerquellen herein, da es schwer ist, mechanisch schwingende Gebilde herzustellen, die einer elektrisch aufgedrückten Schwingung in dem weiten Bereich zwischen 100 und 10000 Hertz gleichmäßig und ohne Überlagerung von Eigenschwingungen folgen. Bei einem idealen Lautsprecher müßte offenbar unter Vermeidung jedes Zwischengliedes die Luft unmittelbar durch das schwingende elektrische Feld gesteuert werden. Die Umkehrung als Mikrophon bedingt eine Umsetzung der Luftwellen in elektrische Feldänderungen. Eine Beeinflussung der Luft durch elektrische Felder kann aber offenbar nur dann geschehen, wenn sie stark ionisiert ist. Eine Lösung dieses Problems ist das Kathodophon, bei dem die notwendigen Elektrizitätsträger durch einen glühenden Oxydstift geliefert werden. Wir beobachteten nun, daß Glimmentladungen unter gewissen Bedingungen von Tönen begleitet sind, deren Höhe von der Frequenz des Wechselstromes abhängt. Das brachte uns auf den Gedanken, derartige Entladungen als Lautsprecher und auch als Mikrophon zu verwenden. Die Anordnung für den Lautsprecherversuch wurde folgendermaßen getroffen:

An zwei Elektroden, deren eine so ausgebildet war, daß Glimmentladungen auftreten konnten, wurde eine Gleichspannung von 10000 Volt gelegt. In die Verbindungsleitung zwischen der einen Elektrode und der Gleichspannungsquelle schalteten wir einen Niederfrequenztransformator, dessen Primärseite über einen Verstärker Musik- und Sprachschwingungen eines Rundfunksenders aufgedrückt werden konnten. Fig. 1 zeigt die gesamte Anordnung. Der Glimmelektrode A steht die großflächige Elektrode B gegenüber. Die Glimmentladung wird eingeleitet durch die Gleichspannungsquelle C, einen Kondensator, der von einem Wechselstromtransformator D über das Glühventil E

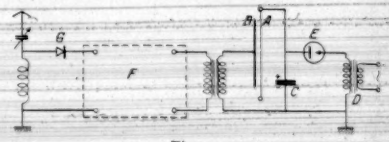


Fig. 1.

aufgeladen wird. F stellt einen Widerstandsverstärker dar, der die mit dem Detektor G aufgenommenen Darbietungen eines Rundfunksenders bis zur Erreichung einer genügenden Ausgangsenergie verstärkt. Die Steuerung des Glimmstromes geschieht dann durch den Transformator. Auf diese Weise ist es möglich, jeder beliebigen Glimmentladung elektrische Schwingungen zu überlagern, die dann als akustische Luftwellen in Erscheinung treten. Die Güte der Wiedergabe hängt stark von der Art der Glimmentladung ab. Es ist ohne weiteres möglich, als Glimmelektrode z. B. scharfe Kanten, Spitzen, Messerschneiden und ähnliche Dinge zu benutzen. Legt man aber Wert auf gute Wiedergabe, so muß eine Form der Glimmelektrode gewählt werden, die keinerlei Sprühentladungen, sondern reines Glimmen zeigt, das bei Gleichspannung und sorgfältig behandelter Oberfläche keinerlei hörbares Eigengeräusch verursacht. Als beste Anordnung hat sich ein sehr dünner Draht erwiesen, der zentrisch durch ein aufgeschlitztes Metallrohr gespannt ist. Gibt man dem Glimmdraht eine hohe positive Spannung gegenüber dem Rohr, so bildet sich auf seiner Oberfläche durch den starken Gradienten des elektrischen Feldes ein bläuliches Glimmlicht, das vollkommen geräuschlos ist. Trägt man den Glimmstrom in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung auf, so erhält man eine Kurve, wie sie in Fig. 2 zu sehen ist. Bei einer bestimmten Höhe der Spannung (Punkt J) setzt die Glimmentladung ein, der Strom steigt von

da ab mit wachsender Spannung sehr stark an bis zu einem Punkte K, bei dem dann der Überschlag erfolgt. Man muß ähnlich wie bei einer Verstärkerröhre dem Glimmlautsprecher eine Vorspannung erteilen, die so groß ist, daß man etwa in die Mitte des Bereiches (Punkt L) zwischen Beginn der Entladung und Überschlagspunkt kommt. Dann wird durch die überlagerte Wechselspannung des Transformators H die Spannung periodisch verringert und erhöht und damit auch der Strom. Einer überlagerten Schwingung, die z. B. vom Punkte M bis zum Punkte N reicht, würde eine Stromschwankung vom Punkte O bis P entsprechen. Diese Schwankung bedeutet periodische Änderung des von der Glimmelektrode ausgehenden elektrischen Windes und damit Verdichtungen und Verdünnungen der Luft.

Bei Beachtung aller dieser Punkte gelingt es, eine recht gute und auch ziemlich laute Wiedergabe von Musik und Sprache zu erhalten. Auffallend ist die klare Aussprache der Konsonanten, insbesondere der Zischlaute, deren Wiedergabe ja ein Schmerzenskind der meisten Lautsprecheranlagen ist. Der praktischen Anwendung stehen noch zwei Schwierigkeiten im Weg: Die Energie, die zum Aufrechterhalten des Glimmvorganges notwendig ist, ist beträchtlich. Sie betrug z. B. bei unseren Versuchen 20—40 Watt, in der Form eines gut konstanten

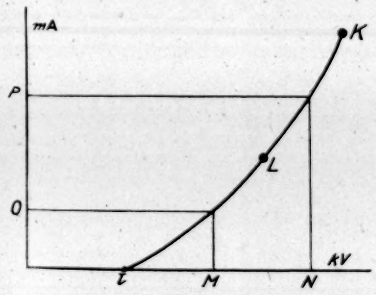


Fig. 2.

Gleichstromes von hoher Spannung. Es bedarf hierzu einer geeigneten Apparatur. Der Hauptnachteil ist aber bis jetzt noch ein Nebengeräusch, das trotz völlig ruhiger Glimmentladung den Tönen überlagert ist und die Wiedergabe insbesondere der Musik etwas rauh macht. Bei negativem Glimmdraht ist es schwerer, eine gleichmäßige Glimmschicht zu bekommen. Es bilden sich leicht Fußpunkte der Entladung aus, die zum Sprühen Veranlassung geben können. Das Steuerungsphänomen tritt ein, die Luft spricht auch bei dieser Schaltung, doch im allgemeinen weniger ruhig und mit mehr Störungen.

Auch als Mikrophon ist die Anordnung zu benutzen. Die Schaltung, Fig. 3, dürfte ohne weiteres verständlich sein. Hier macht sich eine ähnliche Erscheinung störend bemerkbar. Offenbar ist es nicht leicht, die Glimmentladung ganz ruhig zu bekommen. Zwar ist beim unmittelbaren Abhören hinter dem Glimm-Mikrophon nichts von einem Entladungsgeräusch zu

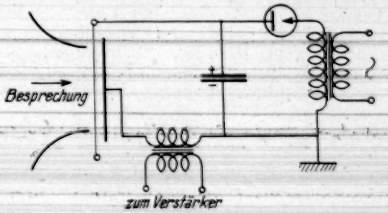


Fig. 3.

hören, nach der Verstärkung durch einen mehrstufigen Widerstandsverstärker tritt aber das Geräusch als Prasseln sehr störend in Erscheinung. Die Wiedergabe selbst wäre, von dieser Störung abgesehen, gut. —

Zusammenfassung.

Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, mit Hilfe von Glimmentladungen eine unmittelbare Steuerung der Luft durch elektrische Wechselfelder zu erreichen. Das Resultat ist ein Lautsprecher, die Umkehrung des Prinzips ein Mikrophon.

Frankfurt a. M., Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin.

(Eingegangen 20. Juli 1928.)

II. Mitteilung zum Detektorproblem[1]).

(Der elektrolytische Detektor.)

Von Dr.-Ing. Georg Günther Reißaus.

In einer früheren Mitteilung habe ich zu zeigen versucht, daß der durch ein Kristalldetektorsystem erzeugte Elektronenstrom in seiner Richtung eindeutig bestimmt ist durch die Richtung „Spitze/Fläche" des Systems. Es wurde betont, daß hier dem Begriff „Spitze" eine ganz andere Definition zugrunde liegt, als sie der bisher geübten makroskopischen Anschau-

1) Vgl. diese Zeitschrift **29**, 223—225, 1928.

ungsweise entspricht. Fassen wir nochmals kurz zusammen, so wird der Kristalldetektor definiert als ein System bestehend aus zwei Elektroden „Spitze" und „Fläche" getrennt durch eine dünne dielektrische Zwischenschicht. Es liegt nun nahe, die elektrolytischen Detektoren (Schlömilchzelle) unter dem gleichen Gesichtspunkt zu betrachten. Denn hier haben wir

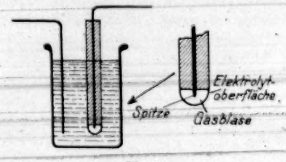


Fig. 1.

scheinbar analoge Verhältnisse: die Spitze, die dielektrische Zwischenschicht (Gashaut) und die Fläche (Elektrolyt) (Fig. 1). Es gelingt jedoch nicht, die Analogie weiter zu treiben, außer in dem unten erwähnten Fall des anomalen elektrolytischen Detektors.

Auch für die Untersuchungen an elektrolytischen Detektoren gilt das gleiche wie für jene an Kristalldetektoren: die nachstehend beschriebenen Gesichtspunkte entwickelten sich aus der Beobachtung der auf völlig falscher Grundlage begonnenen Versuche. Auch hier will ich die zahlreichen Versuche übergehen, deren Ergebnis nachstehend zusammengefaßt ist. Es war mir leider infolge beruflicher Inanspruchnahme versagt, eine umfassende quantitative Untersuchung durchzuführen.

Das Schaltschema eines Detektorkreises mit elektrolytischem Detektor zeigt Fig. 2. Hierin bedeutet D die elektrolytische Zelle, B eine Batterie, P ein Potentiometer und M das Gleichstrommeßinstrument bzw. ein Telephon. Im

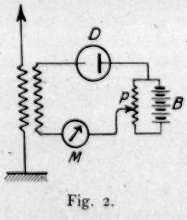


Fig. 2.

allgemeinen regelt man die Vorspannung mittels des Potentiometers P so, daß eben ein schwacher Strom fließt; es kann aber für eine Reihe von Elektrolyten auch die empfindlichere Einstellung erreicht werden, wenn eben noch kein Strom fließt. Die Gründe hierfür werden im folgenden klar werden. Wir wollen nun die Vorgänge in einem elektrolytischen System betrachten, wenn an dasselbe eine Vorspannung gelegt ist, der eine Wechselspannung überlagert wird. Wir wählen zunächst den einfachen und in der Praxis des Detektorempfanges häufigsten Fall, daß die Scheitelwerte der Wechselspannung sehr

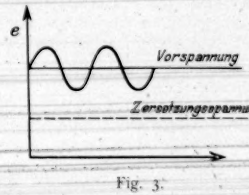


Fig. 3.

klein — kleiner als ein Volt — sind. Es können drei Fälle eintreten:

1. Die Vorspannung ist wesentlich höher als die Zersetzungsspannung des Elektrolyten (Fig. 3). Ein Gleichrichteffekt tritt nicht ein.

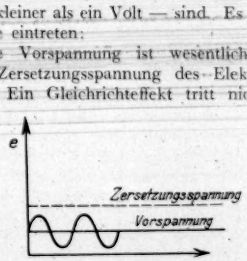


Fig. 4.

2. Die Vorspannung liegt wesentlich unter der Zersetzungsspannung (Fig. 4). Es tritt ebenfalls kein Gleichrichteffekt ein.

3. Die Vorspannung ist gleich oder angenähert der Zersetzungsspannung (Fig. 5). Jetzt tritt der Gleichrichteffekt auf. Zunächst erscheint die Erklärung einfach. Der positive Wechsel erhöht die Zellenspannung über die Zersetzungs-

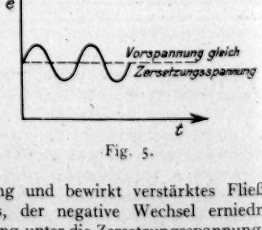


Fig. 5.

spannung und bewirkt verstärktes Fließen des Stromes, der negative Wechsel erniedrigt die Spannung unter die Zersetzungsspannung, womit der Strom aufhört zu fließen. Nun lehrt aber das Experiment, daß der Gleichrichteffekt nur

in solchen Systemen auftritt, deren eine Elektrode sehr klein, fast punktförmig ist. Die experimentellen Beobachtungen führten nun zu folgendem Schluß über die Wirkung der kleinen Elektrode. Eine anderweitige Überlegung führte mich dazu, anzunehmen, daß eine Zelle, die eine konzentrierte Jodkaliumlösung als Elektrolyten enthält, besonders wirksam sein müßte. Die Wirksamkeit bestätigte sich, wenn auch der ursprünglich leitende Gesichtspunkt, der zu ihrer Wahl führte, fallen gelassen werden mußte. Wir wählen zunächst zwei kleine Platinbleche, die in eine konzentrierte Jodkaliumlösung eintauchen. Wir stellen eben auf die Zersetzungsspannung ein und überlagern einen hochfrequenten Wechselstrom. Wir erhalten keinen Gleichrichteffekt aus folgendem Grunde:

Der durch den positiven Wechsel erzeugte Stromfluß lade die Elektroden mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten auf (K bzw. H und J), wodurch eine Gegenspannung hervorgerufen wird, die im zweiten Wechsel, wo infolge Herabsinkens unter die Zersetzungsspannung kein primärer Strom fließt, einen sekundären Polarisationsstrom zum Fließen bringt, so daß auf das Meßinstrument keine Wirkung ausgeübt wird, also auch keine Gleichrichtung stattfindet. Infolge der sehr kleinen Zeiten, ist hier Ladestrom gleich Entladestrom zunächst anzunehmen.

Bei sehr kleinen Elektroden liegen die Verhältnisse aber anders. Während der Dauer t einer halben Periode werde an der Spitze Jod abgeschieden. Während aber an einer großen Elektrode während der Abscheidungszeit t alles Jod auf der Elektrode Platz findet, wird hier infolge der hohen Stromdichte der Abscheidungsdruck und damit die Jodmenge so groß, daß Jod von der Spitze weg in den Elektrolyten (Jodkalium) diffundiert, was um so leichter geschehen kann, als die Auflösefähigkeit von Jodkalium für Jod recht beträchtlich ist. Während der Zeit t der zweiten Schwingungshälfte fließt kein primärer Strom, da die Spannung unter die Zersetzungsspannung fällt, aber auch nur ein verschwindend kleiner sekundärer Polarisationsstrom, da die die Polarisation hervorbringenden Produkte bereits von der Elektrode entfernt sind (Gasentbindung bzw. Jodabscheidung).

Die an sehr kleinen Elektroden zu beobachtende Überspannung ist also nur als der Ausdruck für die durch den infolge der hohen Konzentration der Abscheidungsprodukte vergrößerten Widerstand hervorgerufene Spannungserhöhung anzusehen. Da bei Überlagerung einer Wechselspannung über die Zersetzungsspannung während jeder zweiten Halbperiode das System Zeit zur Entladung hat, findet die Stoffabscheidung reversibel, also ohne Überspannung statt (vgl. Bennewitz, Zeitschr. f. phys. Ch. **72**, 223, 1910 und Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Auflage, S. 850/52, 1921). Die Kosten der Stoffabscheidung trägt aber in der Hauptsache der überlagernde Wechselstrom.

Wollte man die Aufnahmefähigkeit des Elektrolyten für das Abscheidungsprodukt durch Rühren des Elektrolyten vergrößern, so wird im Gegenteil der Gleichrichteffekt schließlich bis zum Verschwinden gebracht. Die Ursache liegt darin, daß die Zersetzungsspannung für den bewegten Elektrolyten eine andere ist als für den ruhenden.

Nimmt der Elektrolyt die Zersetzungsprodukte schwer auf, so schwindet das Gleichrichtvermögen der Zelle nach kurzer Zeit, z. B. bei konz. Schwefelsäure.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Bild der Vorgänge: Mittels des Potentiometers P (Fig. 6) sei die Zersetzungsspannung E an die

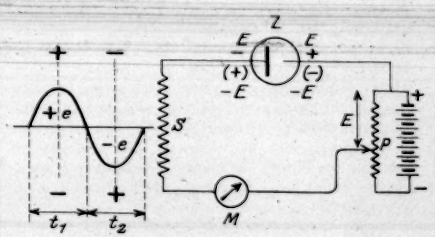


Fig. 6.

Zelle Z gelegt. In Reihe mit Z liegt die Spule S, an deren Enden periodisch die Spannungsdifferenzen e und $-e$ herrschen. Zur Zeit t_1 addiert sich e zu E, so daß an der Zelle die Spannungsdifferenz $(E+e)$ liegt. Diese treibt den Zersetzungsstrom, der an der Spitze Jod abscheidet. Die hierdurch erzeugte Gegenspannung $-E$ liegt während der Zeit t_2 nunmehr in Reihe mit $-e$ und würde — bei großen Elektroden — einen Strom in der Größe des Ladestromes rückwärts über M treiben. Infolge der sehr kleinen Spitzenkapazität wird dieser Rückstrom verschwindend klein, so daß durch M praktisch nur die Ladeströme der Zelle gehen.

Bei halbwegs gut leitenden Elektrolyten findet eine Beeinflussung des Gleichrichteffekts durch den Elektrodenabstand nicht statt; man kann die Elektroden einander bis auf Bruchteile eines Millimeters nähern. Während des Gleichrichtvorganges findet kräftige Jodentwicklung statt; die braune Jod-Jodkaliumlösung fließt als dichte Schliere von der Spitze zu Boden. Bei Schwefelsäure beobachtet man eine kräftige

Gasentwicklung. Daß bei schwefelsaurem Elektrolyten der Gleichrichteffekt empfindlicher auftritt bei anodischer Spitze als bei kathodischer Spitze hat seine Ursache offenbar in der größeren Löslichkeit des Sauerstoffs im Elektrolyten. Bei konz. Salpetersäure ist die Wirkung nach beiden Richtungen gleich gut. Bei verdünnter Säure (1 : 1) ist der Effekt schwächer. Offenbar wird hier die Entfernung des kathodisch an der Spitze entwickelten Wasserstoffs durch sekundäre Reduktion der Salpetersäure erleichtert. Bei allen Elektrolyten, die an der Spitze Wasserstoff abscheiden (Schwefelsäure, Jodkalium, Kochsalz), der nicht durch sekundäre Reaktionen entfernt wird (wie bei Salpetersäure), ist der Detektoreffekt schlecht, gut dagegen, wenn die an der Spitze anodisch entwickelten Zersetzungsstoffe im Elektrolyten leicht löslich sind.

Da die Ventilwirkung allein von den Spannungszuständen des Systems abhängt, nicht aber durch die elektrolytisch abgeschiedenen Zersetzungsprodukte erst bewirkt wird — wie z. B. bei der Graetzschen Zelle —, ist der Gleichrichtvorgang grundsätzlich frequenz-unabhängig. Der Wirkungsgrad eines bestimmten Detektors muß dagegen für eine bestimmte Frequenz ein Maximum aufweisen, in dem Sinne, daß Spitzenoberfläche, Intensität und Frequenz der Schwingung zur Erreichung der maximalen Leistung in einem optimalen Verhältnis stehen. Exakte Messungen konnten hierzu bisher nicht durchgeführt werden.

Das gleiche gilt übrigens auch für die Kristalldetektoren. Nur in bezug auf den Wirkungsgrad ist Frequenz- und Intensitätsabhängigkeit vorhanden.

Schließlich mag noch der sehr interessante Fall des anomalen elektrolytischen Detektors erwähnt werden, wobei eine elektrolytische Zelle wie ein Kristalldetektor arbeitet also ohne Vorspannung aber mit dünnem festen oder flüssigen Dielektrikum. An die Stelle des Kristalls tritt der Elektrolyt. Die Versuchsanordnung kann mannigfach modifiziert werden z. B.:

1. Auf eine Kochsalzlösung wird ein Tropfen einer dünnen Lösung von Kolophonium in Alkohol gegossen, so daß nach dem Verdunsten des Alkohols eine dünne Harzhaut auf dem Elektrolyten schwimmt. Auf diese Haut setze man vorsichtig eine Nähnadel unter ganz schwachem Druck. Die Stromzuführung zum Elektrolyten bewirke man durch irgendein Stück Draht.

2. Auf die oben erwähnte Jodkaliumlösung werde Paraffinöl (säurefrei!) gegossen. Die in Glas gefaßte Spitze aus Platin werde von oben vorsichtig an die Berührungsfläche Öl/Elektrolyt herangeführt. Unmittelbar dort erhält man einen konstanten Gleichrichteffekt, der verschwindet, sobald die Spitze in den Elektrolyten taucht. Hier tritt er erst wieder auf, wenn die geeignete Vorspannung angelegt wird.

Der Effekt gelingt nicht, wenn man versuchen wollte, ohne Anwendung eines Dielektrikums die Spitze direkt vorsichtig auf die Elektrolytoberfläche zu setzen. Der Grund ist offenbar der, daß infolge elektrostatischer Anziehung sofort Benetzung der Spitze und damit direkte Leitung eintritt. Die nach 1 und 2 erhaltenen anomalen Effekte waren schwächer als die normalen mit Vorspannung.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. v. Baeyer von ganzem Herzen für die großzügige Bereitstellung aller verfügbaren Mittel zu danken, die in der kurzen mir zur Verfügung stehenden Zeit der Förderung des Problems dienen konnten.

Ausgeführt im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingegangen 20. Juni 1928.)

Über die Assoziation in flüssigen Dielektrika.

(Auszug aus der Dokt.-Diss. an der Techn. Hochschule Warschau.)

Von J. Rolinski.

In den binären Gemischen von flüssigen Dielektrika bei konstanter Temperatur muß bekanntlich, sowohl bei den dipolfreien Substanzen, nach der Formel von Clausius-Mosotti, als auch bei den Dipolsubstanzen nach der Debyeschen Theorie, die Molekularpolarisation jeder Komponente von der Konzentration unabhängig sein und die Polarisation des Gemisches sich additiv aus denjenigen der Komponenten zusammensetzen. Die beobachteten Abweichungen von dieser Regel werden von Debye[1]) als Folge der eintretenden Assoziation der Moleküle gedeutet.

Diese Erscheinungen sind von großer Bedeutung nicht nur vom physikalischen, sondern auch vom chemischen Standpunkt aus, wurden jedoch bis jetzt, außer der eingehenden Arbeit von L. Lange[2]), nur wenig berücksichtigt. Das gab die Veranlassung zu einer systematischen Untersuchung in dieser Richtung, deren Resultate in dieser Abhandlung zusammengefaßt sind.

1) Vgl. den zusammenfassenden Artikel von P. Debye in Marx, Handb. d. Radiologie, Bd. VI, S. 633, 1925.

2) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925.

Bekanntlich lassen sich nach der Debyeschen Theorie alle Dielektrika in zwei Klassen teilen: die dipolfreien und die Dipolsubstanzen. Um das Verhalten dieser beiden Arten von Dielektrika in bezug auf die Assoziation näher zu untersuchen, wurde die Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration bei konstanter Temperatur untersucht, und zwar in folgenden Gemischen: zweier dipolfreien Substanzen, einer Dipolsubstanz mit einer dipolfreien und zweier Dipolsubstanzen untereinander.

Als zu untersuchende dipolfreie Substanzen wurden Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff und als Dipolsubstanzen Äthyläther, Chlorbenzol und Chinolin gewählt. Alle benutzten Substanzen wurden chemisch rein bezogen, jedoch zu jeder Messung wiederholt sehr eingehend und sorgfältig chemisch gereinigt.

Die Reinigung geschah mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln im Institut der Organischen Chemie der Techn. Hochschule Warschau[1]).

Die Dielektrizitätskonstante der Gemische und der reinen Substanzen, außer derjenigen des Benzols, wurden mit einer genauen und empfindlichen Resonanzmethode[2]) mittels hochfrequenten ungedämpften Schwingungen gemessen, wobei die Ablesungen des Meßkondensators auf einer in Millimeter geteilten Skala von 5 m Länge und 4 m Radius erfolgten. Für die Dielektrizitätskonstante des reinen Benzols habe ich 2,28 als den wahrscheinlichsten Wert aus anderseitigen Messungen angenommen[1]).

Die Dichte aller Gemische und der reinen Substanzen wurden mit einer hydrostatischen Waage genau bestimmt.

Alle Messungen sind bei einer konstanten Temperatur von $18^0 \pm 1^0$ C ausgeführt worden.

Die Genauigkeit der einzelnen Messung der Dielektrizitätskonstante beträgt etwa 0,5 Proz. Die aus den Messungen berechneten Werte der Molekularpolarisation sind schätzungsweise auf 1 Proz. genau.

I. Gemische von dipolfreien Substanzen.

Bei den Gemischen der dipolfreien Substanzen war im voraus anzunehmen, daß in ihnen keine Assoziation stattfindet, und daß daher die Molekularpolarisation der Komponenten von der Konzentration unabhängig sein wird. Um dies zu prüfen wurden folgende Gemische untersucht: Schwefelkohlenstoff-Benzol, Tetrachlorkohlenstoff-Benzol und Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoff. Die erhaltenen Resultate sind in den nachstehenden Tabellen I, II und III zusammengefaßt.

Tabelle I.

Schwefelkohlenstoff-Benzol ($C_2 - C_6H_6$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Schwefelkohlenstoffes $100\,c$	Dichte des Gemisches ϱ	Dielektrizitätskonstante ε	Grammpolarisation des Gemisches P_{gr}	Molekularpolarisation des Schwefelkohlenstoffes P
0 Proz.	0,8783	2,28	0,3405	—
40,041 „	0,9943	2,370	0,3153	21,1
48,023 „	1,0226	2,436	0,3165	22,1
59,993 „	1,0701	2,493	0,3105	22,1
70,266 „	1,1108	2,530	0,3041	22,0
79,712 „	1,1541	2,585	0,2996	22,0
89,979 „	1,2070	2,615	0,2900	21,6
100 „	1,2634	2,669	0,2829	21,5

In dieser Tabelle in Kolonne 1 sind die Grammkonzentrationen $100\,c$ des Schwefelkohlenstoffes im Gemisch angegeben; in Kolonne 2 sind die Dichten ϱ der Gemische, in Kolonne 3 die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten ε und in Kolonne 4 die nach der Clausius-Mosottischen Formel

$$P_{gr} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} \qquad (1)$$

berechneten Grammpolarisationen P_{gr} der Gemische angegeben. In der letzten Kolonne stehen die Werte der Molekularpolarisation P des

1) An dieser Stelle möchte ich dem Leiter dieses Institutes Herrn Prof. L. Szperl und dem Adjunkt Herrn T. Pytasz für die wertvollen Ratschläge, die sie mir bei den chemischen Reinigungsarbeiten erteilten, meinen Dank aussprechen.

2) Vgl. M. Jeżewski, Journ. de Phys. III, 293, 1922; M. Wolfke u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 171b, 1924.

1) B. Turner, Zeitschr. ph. Ch. **35**, 385, 1900; P. Drude, Zeitschr. ph. Ch. **23**, 267, 1897; H. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. **9**, 161, 1922.

Tabelle II.

Tetrachlorkohlenstoff-Benzol ($CCl_4 - C_6H_6$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Tetrachlorkohlenstoffes $100\,c$	Dichte des Gemisches ϱ	Dielektrizitätskonstante ε	Grammpolarisation des Gemisches P_{gr}	Molekularpolarisation des Tetrachlorkohlenstoffes P
0 Proz.	0,8783	2,28	0,3405	—
10,852 „	0,9236	2,278	0,3234	28,2
20,804 „	0,9702	2,275	0,3074	27,9
29,427 „	1,0126	2,270	0,2937	27,9
39,330 „	1,0689	2,258	0,2764	27,3
49,240 „	1,1298	2,251	0,2605	27,4
60,376 „	1,2073	2,239	0,2421	27,3
70,843 „	1,2943	2,240	0,2260	27,5
81,169 „	1,3836	2,251	0,2127	28,1
90,348 „	1,4811	2,239	0,1973	28,0
100 „	1,5981	2,222	0,1811	27,8

Schwefelkohlenstoffes, die nach der Mischungsregel in folgender Weise berechnet worden sind:

$$P = \frac{M}{c}\left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{1}{\varrho} - (1-c)\,\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\cdot\frac{1}{\varrho_2}\right], \quad (2)$$

wo M das Molekulargewicht des Schwefelkohlenstoffes, ε_2 die Dielektrizitätskonstante und ϱ_2 die Dichte des Benzols bedeutet.

In gleicher Weise sind in der Tab. II die Werte für die Gemische Tetrachlorkohlenstoff—Benzol zusammengefaßt.

In den Fig. 1 und 2 sind die Dichten, die Dielektrizitätskonstanten der entsprechenden Gemische und die berechneten Molekularpolarisationen der untersuchten Substanzen in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt.

Sowohl aus den beiden Tabellen I und II, als auch aus den Fig. 1 und 2 ersehen wir, daß die Molekularpolarisation des Schwefelkohlenstoffes und des Tetrachlorkohlenstoffes von der Konzentration vollständig unabhängig ist; bei Schwefelkohlenstoff beträgt nämlich die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert der Polarisation P etwa 0,12 Proz., bei Tetrachlorkohlenstoff etwa 0,1 Proz.

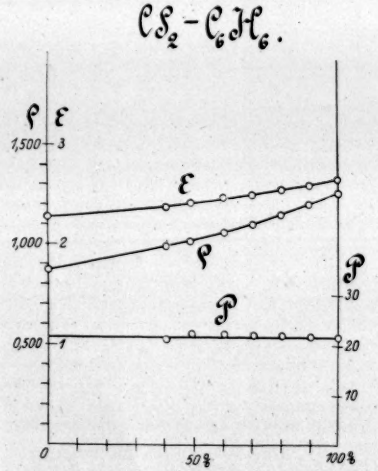


Fig. 1

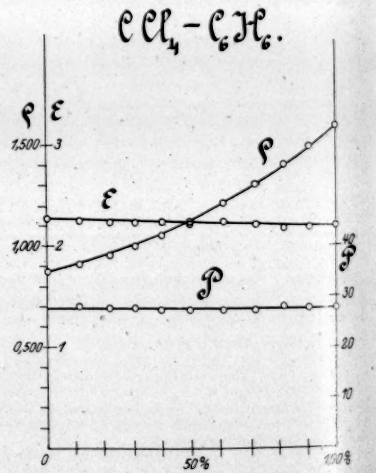


Fig. 2.

Tabelle III.

Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkoklenstoff ($CCl_4 - C_2$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Tetrachlorkohlenstoffes $100\,c$	Dichte des Gemisches ϱ	Dielektrizitätskonstante ε	Volumenpolarisation pro 1 Liter des Gemisches P_L	Volumenpolarisation pro 1 Liter berechn. auf der Additivität $P_1 m_1 + P_2 m_2$
0 Proz.	1,2634	2,669	357,7	356,7
9,811 „	1,2923	2,639	351,3	350,7
19,487 „	1,3164	2,558	345,3	344,6
28,032 „	1,3411	2,513	339,2	338,8
40,586 „	1,3780	2,477	331,6	331,4
49,807 „	1,4053	2,439	325,2	325,5
60,633 „	1,4411	2,394	317,9	317,7
70,258 „	1,4741	2,359	311,1	311,6
90,209 „	1,5554	2,315	296,8	296,7
100 „	1,5981	2,222	289,4	288,8

In Tab. III sind in den ersten 3 Kolonnen die Konzentrationen, die Dichten und die Dielektrizitätskonstanten, wie in den vorigen Tabellen, angegeben.

Um die Additivität der Polarisation bei diesen dipolfreien Substanzen zu prüfen, wurde die Volumenpolarisation des Gemisches (bezogen auf einen Liter) nach der Formel:

$$P_L = 1000\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \qquad (3)$$

berechnet. Die erhaltenen Werte befinden sich in Kolonne 4. In Kolonne 5 ist die gleiche Größe auf Grund der Additivität, mittels der Formel: $P_1 m_1 + P_2 m_2$ berechnet, wo P_1 die aus der Tab. I entnommene Molekularpolarisation des Schwefelkohlenstoffes, P_2 die in Tab. II angegebene Molekularpolarisation des Tetrachlorkohlenstoffes, m_1 und m_2 die entsprechenden Molkonzentrationen pro Liter bedeuten.

In Fig. 3 sind die Werte der Dichten und der Dielektrizitätskonstanten und die Volumenpolarisation aus Kolonne 4 in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt. Auf der letzten Kurve sind die Werte aus Kolonne 5 mit Kreuzen eingezeichnet.

Aus der Lage der Punkte und direkt aus dem Vergleich der beiden letzten Kolonnen der Tab. III ersehen wir, daß die Gemische des Tetrachlorkohlenstoffes mit Schwefelkohlenstoff das Additivitätsgesetz genau befolgen. Die größte Differenz beträgt etwa 0,3 Proz.

II. Gemische von einer Dipolsubstanz mit einer dipolfreien (Benzol).

Um die Abhängigkeit der Molekularpolarisation der untersuchten Dipolsubstanzen: Äthyläther, Chlorbenzol und Chinolin von der Konzentration zu bestimmen, wurden Gemische derselben mit Benzol untersucht.

Die erhaltenen Werte sind in den nachstehen-

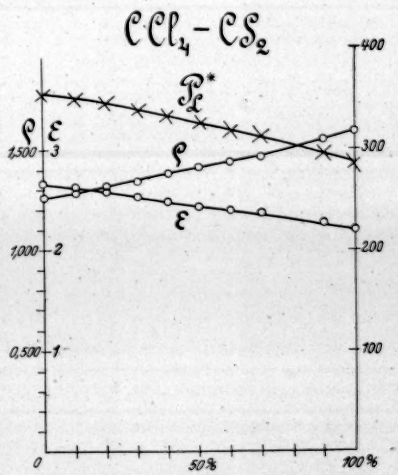


Fig 3[1]).

den Tab. IV, V und VI in gleicher Weise wie in den Kolonnen der Tab. I und II zusammengestellt.

1) Die mit Sternen bezeichneten Polarisationen sind mit den mittels der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichenen Werten von ε und ϱ berechnet.

Tabelle IV.

Äthyläther-Benzol ($C_4H_{10}O - C_6H_6$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Äthyläthers $100\ c$	Dichte des Gemisches ϱ	Dielektrizitäts-konstante ε	Grammpolarisation des Gemisches P_{gr}	Molekularpolarisation des Äthyläthers P
0 Proz.	0,8783	2,28	0,3405	—
9,020 „	0,8637	2,464	0,3788	56,7
26,928 „	0,8325	2,807	0,4515	55,8
29,772 „	0,8273	2,871	0,4643	56,0
39,546 „	0,8115	3,057	0,5013	55,4
50,140 „	0,7941	3,272	0,5427	55,5
60,274 „	0,7781	3,482	0,5819	55,4
69,743 „	0,7631	3,691	0,6196	54,9
81,295 „	0,7451	3,948	0,6652	54,8
90,491 „	0,7311	4,163	0,7020	54,8
100	0,7168	4,360	0,7370	54,6

Tabelle V.

Chlorbenzol-Benzol ($C_6H_5Cl - C_6H_6$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Chlorbenzols $100\ c$	Dichte des Gemisches ϱ	Dielektrizitäts-konstante ε	Gramm polarisation des Gemisches P_{gr}	Molekularpolarisation des Chlorbenzols P
0 Proz.	0,8783	2,28	0,3405	—
10,640 „	0,8980	2,557	0,3805	83,1
18,677 „	0,9143	2,795	0,4095	79,9
28,905 „	0,9347	3,089	0,4392	76,7
38,635 „	0,9559	3,386	0,4635	74,1
50,849 „	0,9831	3,800	0,4911	71,6
58,324 „	1,0000	4,048	0,5040	69,8
69,652 „	1,0267	4,477	0,5229	67,8
79,517 „	1,0520	4,885	0,5364	66,0
89,064 „	1,0788	5,284	0,5452	64,2
100 „	1,1085	5,723	0,5317	62,1

Tabelle VI.

Chinolin-Benzol ($C_9H_7N - C_6H_6$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Chinolins $100\ c$	Dichte des Gemisches	Dielektrizitäts-konstante	Grammpolarisation des Gemisches	Molekularpolarisation des Chinolins
0 Proz.	0,8783	2,28	0,3405	—
10,397 „	0,8952	2,759	0,4129	133,9
20,550 „	0,9150	3,283	0,4723	126,7
30,714 „	0,9348	3,850	0,5211	120,2
40,613 „	0,9555	4,463	0,5608	114,0
50,764 „	0,9775	5,193	0,5963	109,0
61,228 „	0,9991	5,986	0,6249	103,9
71,803 „	1,0265	6,949	0,6475	99,1
80,733 „	1,0468	7,692	0,6596	96,6
90,108 „	1,0689	8,755	0,6747	91,8
100 „	1,0923	9,559	0,6779	87,5

Diese Resultate sind in den Fig. 4—6 graphisch dargestellt. Sowohl aus den Tabellen als auch aus den Kurven sehen wir, daß die Molekularpolarisation aller dieser Dipolsubstanzen sich mit der Konzentration verändert, und zwar mit steigender Konzentration abnimmt. Auch bei Äthyläther ist dieser Gang deutlich erkennbar. Daraus ist zu schließen, daß die hier untersuchten Dipolsubstanzen, alle eine, mit der Konzentration steigende Assoziation ihrer Moleküle aufweisen. Aus den erhaltenen Werten für Äthyläther geht hervor, daß ebenfalls diese Substanz, wenn auch sehr schwach doch sicher, assoziiert, wovon man bis jetzt in der Literatur das Gegenteil annahm[1]).

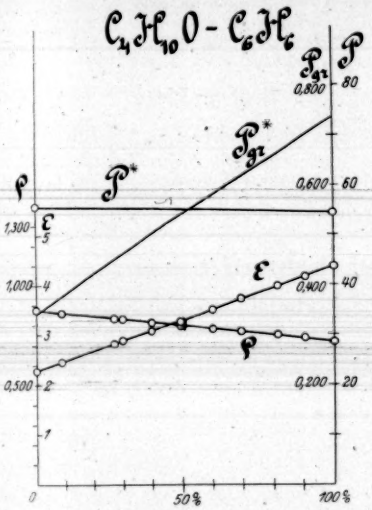


Fig. 4.

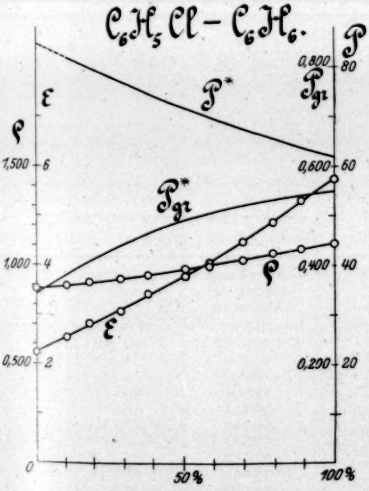


Fig. 5.

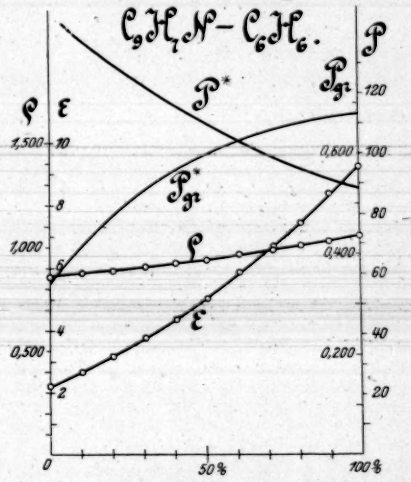


Fig. 6.

III. Assoziationsgrad.

Um die Assoziationserscheinungen auch quantitativ verfolgen zu können, wollen wir als Maß der Assoziation das Verhältnis der Anzahl der assoziierten Molekeln N_a zu der Gesamtzahl der Molekel N der betreffenden Substanz benutzen und dieses Verhältnis mit dem Namen „Assoziationsgrad" bezeichnen: $\eta = \frac{N_a}{N}$. In unserem Fall zeigen alle untersuchten Substanzen mit steigender Konzentration eine Abnahme der Molekularpolarisation. Ein solcher Verlauf kann nach Debye[2]) dadurch erklärt werden, daß das Molekül eine langgestreckte Form in der Richtung

1) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. l. c.; J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 174, 1928.
2) P. Debye, l. c. S. 643.

der Achse des Dipols besitzt, und daß bei eintretender Assoziation zweier solcher Moleküle die Dipolmomente sich gegenseitig aufheben, also eine dipolfreie Molekülgruppe bilden. Nehmen wir dies für die hier untersuchten Dipolsubstanzen an, so können wir die Fundamentalgleichung von Debye[1]) in folgender Form schreiben:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4}{3}\pi N\gamma' + \frac{4}{3}\pi N_0 \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (4)$$

wo im zweiten Glied anstatt der Gesamtzahl N der

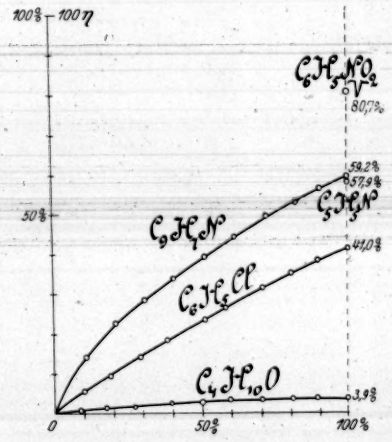


Fig. 7.

Moleküle nur die Zahl N_0 der nichtassoziierten, die das Dipolmoment beibehalten haben, bleibt. In dieser Gleichung setzten wir für $\frac{4}{3}\pi N\gamma'$, d.h. die Verschiebungspolarisation, Werte aus optischen Daten der Molekularrefraktion ein.

Das Dipolmoment μ erhalten wir in üblicher Weise durch Extrapolation der Molekularpolarisation auf die Konzentration o. Dieses Verfahren ist bekanntlich nicht vollkommen exakt, genügt jedoch in unserem Fall zu Vergleichsschlüssen. Diese Extrapolation ergibt folgende Werte: für Äthyläther $\mu = 1{,}22 \cdot 10^{-18}\, es$, für Chlorbenzol $\mu = 1{,}55 \cdot 10^{-18}\, es$, für Chinolin $\mu = 2{,}25 \cdot 10^{-18}\, es$.

Die hier erhaltenen Dipolmomente für Äthyläther und Chlorbenzol stimmen vollständig mit Werten, die L. Lange[2]) und J. W. Williams[3]) erhielten, überein.

1) P. Debye, l. c. Gleichung (21) S. 617.
2) L. Lange, l. c. S. 182.
3) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**. 174. 1928.

Das Dipolmoment für Chinolin wurde hier zum erstenmal bestimmt. Unter Benutzung der obigen Werte läßt sich die Zahl N_0 der nichtassoziierten Moleküle pro Mol der gelösten Dipolsubstanz berechnen. Die Zahl N_a, d. h. diejenige der assoziierten Moleküle, ist danach gleich $N - N_0$, woraus auf Grund unserer Definition folgt:

$$\eta = \frac{Na}{N} = 1 - \frac{N_0}{N}. \quad (5)$$

Die auf diese Weise erhaltenen Werte von η sind in den Tab. VII, VIII und IX für die gemessenen Konzentrationen in Prozenten angegeben und in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Tabelle VII.

Assoziation des Äthyläthers.

1	2
Grammkonzentration des Äthyläthers	Assoziationsgrad $100\,\eta$
o Proz.	Proz.
9,020 „	0,5 „
26,720 „	1,8 „
29,772 „	2,1 „
39,546 „	2,7 „
50,140 „	3,3 „
60,274 „	3,6 „
69,743 „	3,6 „
81,295 „	3,9 „
90,491 „	3,9 „
100 „	3,9 „

Tabelle VIII.

Assoziation des Chlorbenzols.

1	2
Grammkonzentration des Chlorbenzols	Assoziationsgrad
o Proz.	o Proz.
10,064	5,4
18,677	9,5
28,905	14,1
38,635	18,5
50,849	23,7
58,324	26,8
69,652	31,3
79,517	35,0
89,064	38,3
100	41,0

Tabelle IX.

Assoziation des Chinolins.

1	2
Grammkonzentration des Chinolins	Assoziationsgrad
0 Proz.	0 Proz.
10,397 „	14,2 „
20,550 „	22,7 „
30,714 „	28,5 „
40,613 „	33,9 „
50,764 „	39,1 „
61,228 „	44,0 „
71,803 „	49,2 „
80,733 „	52,3 „
90,108 „	55,9 „
100 „	59,2 „

Wir sehen daraus, daß für alle hier untersuchten Dipolsubstanzen der Assoziationsgrad mit steigender Konzentration wächst.

Außerdem ersehen wir, daß bei konstanter Konzentration der Assoziationsgrad desto größer wird, je stärker das Dipolmoment der betreffenden Substanz ist. In Tab. X sind die Werte für den Assoziationsgrad der hier untersuchten reinen Substanzen und die entsprechenden Dipolmomente angeführt; diejenigen für Nitrobenzol und Pyridin aus den Messungen von L. Lange[1]) berechnet.

Tabelle X.

Dipolflüssigkeit	Assoziationsgrad	Dipolmoment
Nitrobenzol	80,7	$3{,}84 \cdot 10^{-18}$ es
Chinolin	59,2	2,25 · „ „
Pyridin	57,9	2,11 · „ „
Chlorbenzol	41,0	1,55 · „ „
Äthyläther	3,9	1,22 · „ „

IV. Gemische von Dipolsubstanzen.

Nachdem die Molekularpolarisation in Abhängigkeit von der Konzentration für die einzelnen Dipolsubstanzen bestimmt worden ist, konnte man an die Frage der Additivität der Volumenpolarisation bei diesen Substanzen herantreten. Zu diesem Zweck wurden die binären Gemische: Chinolin-Chlorbenzol, Chinolin-Äthyläther und Chlorbenzol-Äthyläther in gleicher Weise wie bei den dipolfreien Substanzen auf die Additivität untersucht. Die Ergebnisse sind in folgenden Tab. XI, XII und XIII zusammengestellt.

In den Tabellen stehen in den Kolonnen 1, 2, 3 und 4 die entsprechenden Werte für die Mischung und in der letzten Kolonne die Volumenpolarisation wie sie aus dem Additivitätsgesetze folgen müßte. Diese letzten Werte

Tabelle XI.

Chinolin-Chlorbenzol ($C_9H_7N—C_6H_5Cl$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Chinolins	Dichte des Gemisches	Dielektrizitätskonstante	Volumenpolarisation pro Liter	Volumenpolarisation pro Liter aus dem Additivitätsgesetz
$100\ c$	ϱ	ε	P_L	$P_1 m_1 + P_2 m_2$
0 Proz.	1,1085	5,723	611,6	611,6
10,106 „	1,1066	6,103	629,7	677,7
19,678 „	1,1065	6,464	645,6	730,1
30,230 „	1,1050	6,863	660,5	761,0
40,502 „	1,1052	7,271	676,4	786,9
50,719 „	1,1020	7,715	691,2	799,5
60,861 „	1,1006	8,056	701,7	806,3
71,126 „	1,0990	8,464	713,3	806,9
80,184 „	1,0968	8,788	722,0	797,6
91,313 „	1,0947	9,235	733,0	770,9
100 „	1,0923	9,559	740,5	740,5

1) L. Lange, l. c. S. 182.

Tabelle XII.

Chinolin-Äthyläther ($C_9H_7N-C_4H_{10}O$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Chinolins	Dichte des Gemisches	Dielektrizitätskonstante	Volumenpolarisation pro Liter	Volumenpolarisation pro Liter aus dem Additivitätsgesetz
100 c	ϱ	ε	P_L	$P_1 m_1 + P_2 m_2$
0 Proz.	0,7168	4,360	528,3	528,3
9,687 „	0,7460	4,729	554,2	573,5
21,593 „	0,7856	5,242	585,6	623,6
29,837 „	0,8177	5,615	606,0	658,9
39,911 „	1,8507	6,089	629,1	687,8
49,787 „	0,8942	6,578	650,3	720,0
59,609 „	0,9261	7,224	674,8	734,4
70,408 „	0,9699	7,665	689,6	750,1
85,072 „	1,0320	8,758	721,1	750,0
100 „	1,0922	9,559	740,5	740,5

Tabelle XIII.

Chlorbenzol-Äthyläther ($C_6H_5Cl-C_4H_{10}O$).

1	2	3	4	5
Grammkonzentration des Chlorbenzols	Dichte des Gemisches	Dielektrizitätskonstante	Volumenpolarisation pro Liter	Volumenpolarisation pro Liter aus dem Additivitätsgesetz
100 c	ϱ	ε	P_L	$P_1 m_1 + P_2 m_2$
0 Proz.	0,7168	4,360	528,3	528,3
10,933 „	0,7513	4,518	539,7	555,6
18,349 „	0,7723	4,591	544,8	568,5
29,514 „	0,8094	4,761	556,3	586,8
38,918 „	0,8415	4,895	564,9	600,6
49,925 „	0,8848	5,037	573,7	616,8
60,302 „	0,9229	5,142	580,0	622,2
70,215 „	0,9644	5,317	590,0	627,1
76,540 „	0,9929	5,413	595,3	626,7
90,091 „	1,0566	5,599	605,2	623,7
100 „	1,1085	5,723	611,6	611,6

sind aus den Polarisationskurven Fig. 4, 5, 6 entnommen und auf Konzentrationen Mol/Liter umgerechnet. Aus den Tabellen ersehen wir, daß die Werte der Kolonnen 4 und 5 stark voneinander abweichen, was beweist, daß die Volumenpolarisation bei den Dipolflüssigkeiten das Additivitätsgesetz nicht befolgt.

Diese Verhältnisse sind aus den Fig. 8—10 zu ersehen, wo der Unterschied im Verlauf der punktierten Linie $P_1 m_1 + P_2 m_2$ von der ausgezogenen P_2 als Maß für die Abweichung vom Additivitätsgesetz dienen kann.

Wir finden also, daß die Abweichung von der Additivität desto stärker ist je größeres Dipolmoment die Komponenten besitzen.

Bei sämtlichen hier untersuchten Gemischen ist die tatsächliche Volumenpolarisation immer kleiner als diejenige, welche aus dem Additivitätsgesetz folgen müßte. Diese Erscheinung läßt sich sehr gut dadurch erklären, daß außer den Assoziationen, die zwischen den Molekülen derselben Komponente stattfinden, noch eine gemischte Assoziation zwischen je zwei Molekülen der beiden verschiedenen Komponenten hinzukommt. Ein solches assoziiertes Molekülpaar würde danach ein Dipolmoment aufweisen, daß der Differenz der Dipolmomente der Moleküle der beiden gemischten Substanzen gleich ist, was den Wert des mittleren Dipolmoments des Gemisches schwächen muß.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die elektrische Polarisation von binären Gemischen dipolfreier Flüssigkeiten (Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlen-

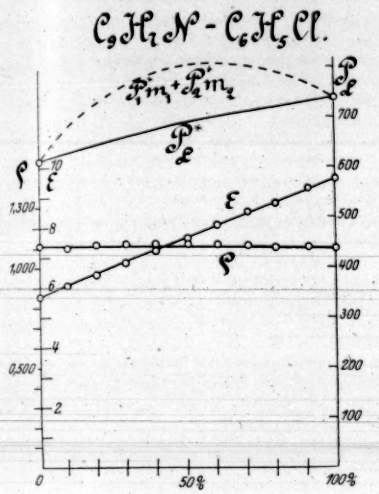


Fig. 8.

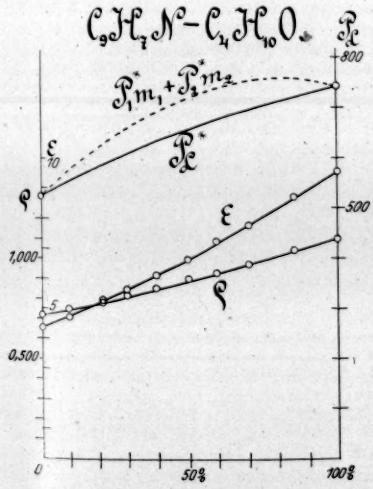


Fig. 9.

stoff) bestimmt; die Unabhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration und die Geltung des Additivitätsgesetzes für die Volumenpolarisation in diesen Gemischen festgestellt.

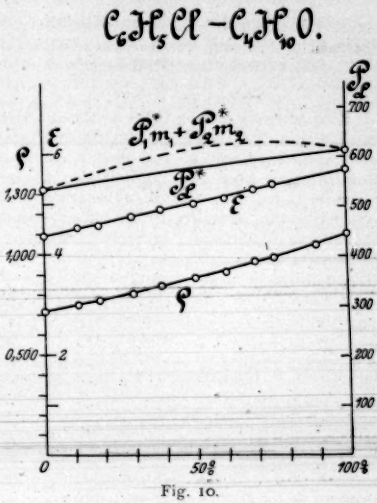


Fig. 10.

2. Es wurden binäre Gemische von Dipolsubstanzen (Äthyläther, Chlorbenzol und Chinolin) mit einer dipolfreien Substanz (Benzol) untersucht und festgestellt, daß die Molekularpolarisation dieser Dipolsubstanzen nicht konstant ist, sondern mit steigender Konzentration fällt; was auf die Assoziation der Moleküle in diesen Flüssigkeiten hinweist.

3. Auf Grund der Annahme, daß in den untersuchten Substanzen das Dipolmoment zweier assoziierter Moleküle verschwindet, wurde der Assoziationsgrad, d. h. das Verhältnis der assoziierten Moleküle zu der Gesamtzahl, berechnet und gefunden, daß derselbe mit steigender Konzentration wächst und bei gleicher Konzentration desto größer wird, je stärker das Dipolmoment der assoziierenden Flüssigkeit ist.

4. Das Additivitätsgesetz in den binären Gemischen der obigen Dipolflüssigkeiten für die Volumenpolarisation wurde als nichterfüllt gefunden und die Abweichung von demselben durch eine gemischte Assoziation erklärt.

Diese Arbeit habe ich im Physikalischen Institut I der Techn. Hochschule Warschau unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wolfke ausgeführt. Auch an dieser Stelle danke ich meinem hochverehrten Lehrer für das Thema selbst und die vielen wertvollen Ratschläge, mit denen er meine Arbeit unterstützte.

Physik. Inst. I d. Techn. Hochschule Warschau.

(Eingegangen 25. Juni 1928).

Zur Frage der flüssigen Kristalle.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Von L. S. Ornstein.

Eine in dieser Zeitschrift[1]) erschienene Arbeit von Herrn J. Errera — das elektrische Moment des Paraazoxyanisols — veranlaßt mich, einige Bemerkungen über das Problem der flüssigen Kristalle zu machen. Herr Errera deutet meine Arbeit[2]) in den Annalen der Physik so, daß ich angenommen habe, daß eine Stabstruktur da sei. Er beweist dann, daß derartige Stäbchen nicht existieren, da sie einen Beitrag zu der Dielektrizitäts-Konstante in ihrer Frequenzabhängigkeit liefern müßten. Nun kann meine Arbeit vielleicht den Eindruck machen, als hätte ich Stäbchen postuliert; das ist aber gewiß nicht so; ich will daher meine Auffassung des Problems hierunter klarzulegen versuchen ohne auf die Rechenmethoden, die verwendet sind, näher einzugehen.

Es sind beim Studium der flüssigen Kristalle zwei Fragen klar zu unterscheiden. Die erste Frage ist die nach den makroskopischen Eigenschaften des trüben flüssig-kristallinen Zustandes z. B. die Diskussion ihrer Extinktion, der Einfluß des Magnetfeldes auf diese letztere und auf die dielektrische Konstante usw. Die zweite vielleicht wesentlichere Frage betrifft die nach den molekularen Eigenschaften, die die Grundlage bilden für die optischen und chemischen Eigenschaften geordneter Gebiete flüssiger Kristalle — also der Eigenschaften des pseudo-isotropen Zustandes, und die Erklärung des Unterschiedes zwischen den makroskopischen Erscheinungen in trüben Schmelzen und dem pseudoisotropen Zustand im selben Temperaturgebiet.

In vielen Arbeiten über flüssige Kristalle ist die Trennung dieser beiden Seiten des Problems nicht genügend im Auge behalten, wodurch Mißverständnisse entstanden. In einigen Arbeiten von meinen Mitarbeitern und mir selbst haben wir uns auf den Standpunkt gestellt, daß man die Eigenschaften der trüben Schmelze auf diejenigen des isotropen Zustandes zurückführen kann, indem man die Schmelze als ein Aggregat von verschieden orientierten Gebieten auffassen kann. Sie befassen sich also nur mit dem makroskopischen Problem, während sie das mikroskopische nicht berühren.

Der pseudo-isotrope Zustand zeigt eine bestimmte Doppelbrechung, die zweifelsohne der Struktur der Moleküle zuzuschreiben ist und wobei ihre Anordnung eine Rolle spielt. Aus Symmetriegründen ist es klar, daß nach verschiedenen Richtungen verschieden polarisierbare Moleküle (oder Dipolmoleküle) nur dann Doppelbrechung zeigen können, wenn eine regelmäßige Anordnung ihrer Achsen vorhanden ist. — Sie können dann weiter räumlich zufällig orientiert sein.

Die Tatsache, daß die flüssig kristallinische Phase in dickeren Schichten trübe ist — wenn sie nicht speziell gerichtet ist — ist eine makroskopische Erscheinung, die man auf die mikroskopische Doppelbrechung zurückführen kann.

Denkt man sich eine trübe Schmelze als ein Aggregat von aneinander schließenden verschieden orientierten Gebieten, so kann man aus diesem Bilde die Extinktion quantitativ beschreiben mit Hilfe der Doppelbrechung, wie es Frl. Dr. R. Riwlin[1]) in ihrer Utrechter Doktorarbeit gezeigt hat. Wenn ein Lichtbündel, das breit ist im Vergleich zu den Gebieten, woraus das Aggregat aufgebaut ist, dasselbe durchsetzt, wird durch Brechung und Reflexion aus einem parallelen Bündel ein mehr oder weniger weit geöffnetes Büschel entstehen. Hierdurch wird die Intensität in der ursprünglichen Richtung geschwächt. Julius hat für seine Sonnentheorie eine derartige Zerstreuung durch Brechung an Gebieten verschiedener Brechungsindizes dieses angenommen, während Zernike und ich eine Differentialgleichung für dieses Problem aufgestellt haben. Diese Gleichung kann man auch auf den Fall der flüssigen Kristalle anwenden wie in der genannten Dissertation gezeigt wird. Das Resultat ist, daß für Präparate gegebener Durchlässigkeit

$$(n - n')^2 d = \text{const},$$

wo n und n' die Brechungsindizes und d die Dicke des Präparates ist; die Gleichung gilt unabhängig von der Wellenlänge. Ich gebe hier eine Tabelle wieder für eine Reihe von Beobachtungen:

Paraazoxyanisol.

λ	$n-n'$	d'	$d'(n-n')^2$	d	$d(n-n')^2$
661	0,240	1,02	5,88	0,60	3.48
639	0,246	0,95	5.75	0,57	3.45
617	0,254	0,89	5,70	0,53	3.40
596	0,261	0,84	5,72	0,48	3.28
577	0,272	0,78	5,77	0,46	3.40
560	0,283	0,73	5,82	0,44	3.52
546	0,294	0,66	5,70	0,40	3.45
533	0,305	0,60	5,57	0,38	3.53
521	0,315	0,58	5,76	0,35	3.47
510	0,326	0,54	5,70	0,32	3.34

1) Physik. Zeitschr. **29**, 425, 1928.
2) Ann. d. Phys. **74**, 454, 1924.

1) R. Riwlin, Das Wesen der Lichtzerstreuung in flüssigen Kristallen. Diss. Ut. 1923. (Vgl. Archives Need. Serie IIIA VII p. 95, 1923.)

Das Produkt $d(n - n')^2$ ist hier für zwei Durchlässigkeiten (10 und 20) angegeben. Die vorzügliche Übereinstimmung spricht meines Erachtens stark für die Aggregatauffassung.

Meine Beobachtungen über die Versuche von Kast beruhen auf demselben Gedankengang. Ein Aggregat von Gebieten mit anisotroper Dielektrizitätskonstante wird bei willkürlicher Orientierung eine mittlere Dielektrizitätskonstante zeigen. Nun ist es sicher, daß ein Magnetfeld orientierend wirkt; diese Orientierung der Teile des Aggregats kann man entweder auf dieser Grundlage eines magnetischen Momentes der Gruppen oder ihrer diamagnetisch-kristallinen Eigenschaften beschreiben. In beiden Fällen bekommt man Formeln, welche die Tatsachen gut wiedergeben, wenn man das Boltzmannsche Prinzip verwendet; ich glaube kaum, daß hiergegen etwas einzuwenden ist, nachdem die Erfahrung gezeigt hat, daß die statistische Theorie sogar für eine Galvanometerspule gilt, wie die Arbeit von Ising über die Brownsche Bewegung gezeigt hat. Man wird dann auch den sich wie selbständig verhaltenden Aggregaten eine Brownsche Bewegung zuschreiben müssen, was wieder die Grundlage des Boltzmannsatzes gibt. Die fundamentale Frage die aber offen bleibt — und die, so weit ich sehe, noch nicht gelöst ist — ist diejenige nach der Ursache der Bildung von Parallelschwärmen in flüssigen Kristallen. Es ist vielleicht gut zu bemerken, daß es nicht notwendig ist, an streng homogene Gebiete zu denken, sondern daß es vielleicht genügt, sich die Sache so vorzustellen, daß wenn ein herausgegriffenes Molekül irgendwo eine bestimmte Richtung hat, in der Umgebung eine größere Wahrscheinlichkeit existiert für parallele Lagerung als für irgendeine andere; dann wird sich eine gewisse Richtung durch Wahrscheinlichkeitswirkung in der Umgebung durchsetzen, gerade wie in der Nähe des kritischen Punktes eine Schwarmbildung für die Dichte sich äußert.

Errera hat gegen die vertretene Auffassung den Einwand erhoben, daß sie zu einem von der Frequenz abhängigen Beitrag zur Dielektrizitätskonstante führen muß. Moll[1]) und ich haben aber gezeigt, daß die Einstellung der Teilchen oder Gebiete eine sehr langsame Erscheinung ist. Bei Extinktionsversuchen im Magnetfeld, wo eine schnelle Apparatur für die Intensitätswahrnehmung gebraucht wurde, stellte sich heraus, daß die Aufhellung des Präparates unter Einfluß des Magnetfeldes eine Minute oder mehr in Anspruch nahm. Einem elektrischen Wechselfeld werden die Teilchen daher nicht folgen. Wenn übrigens die Gebiete als Kristalle mit von der Richtung abhängiger Dielektrizitätskonstante aufzufassen sind, wird sich im konstanten Felde ein von der Temperatur und der Feldstärke abhängiger Wert ergeben müssen.

Daß Richtungseffekte auftreten, und daß die Wand dabei eine große Rolle spielt, wird durch viele Versuche klargestellt; ich möchte jetzt nur auf zwei Erscheinungen hinweisen.

An erster Stelle auf eine Beobachtung von Moll und mir[1]). Wenn eine Metallplatte (Silber), an welche zur Temperaturmessung ein Konstantan- und ein Manganindraht gelötet sind, in einer flüssig-kristallinischen Substanz sich befindet, so treten bei Einschalten eines Magnetfeldes thermische Effekte auf, wenn das Magnetfeld senkrecht zur Platte steht und keine, wenn es parallel verläuft. Im ersten Falle tritt Erwärmung beim Einschalten, Abkühlung beim Ausschalten auf. Diese Effekte kann man verstehen, wenn man annimmt, daß das Feld die Gebiete in seine Richtung orientiert, während die Wand eine ähnliche Wirkung ausübt. Ein Feld parallel zur Wand unterstützt deren Wirkung und hat keinen Einfluß, ein Feld senkrecht zur Wand deformiert die „Teilchen"; schaltet man das Feld aus, so wird die Verzerrung aufgehoben, wobei eine Abkühlung auftritt.

Eine weitere Erscheinung, die die Auffassung der gerichteten Gebiete stützt, wobei Feld und Wand ihren Einfluß zeigen, ist die folgende, worüber Herr A. van Wyk demnächst berichten wird.

Bringt man eine flüssig-kristallinische Substanz zwischen die Pole eines Magneten und durchleuchtet sie mit konvergentem polarisierten Lichte, dessen Symmetrieachse dem Felde parallel ist, so findet man, wie längst bekannt ist, Kristallinterferenzen. Wird nun die Feldstärke allmählich geändert, so durchläuft das Präparat eine Reihe von Zuständen, wobei die Figur abwechselnd gut ausgebildet ist und verschwindet. Die Feldstärke, bei der die „guten" Figuren auftreten, ist abhängig von der Wellenlänge und der Temperatur. Die Erscheinung tritt auf bei Feldern, wo nach den Kastschen Versuchen die Dielektrizitäts-Konstante ihren Sättigungswert erreicht hat, die Hauptmasse also vollständig orientiert ist. Qualitativ kann man die Erscheinung so verstehen, daß unter dem Einfluß des Feldes Gebiete, welche parallel zur Wand liegen, umklappen. Bei der Interferenzerscheinung spielt eine Schicht an der Wand eine Rolle, die als Kristall parallel zur Wand und eine Schicht, die als parallel zum Magnetfeld auf-

1) Proc. Ann. **25**, 682, 1916; **25**, 1112, 1917; **26**, 683, 1917; **26**, 1442, 1918.

1) Moll en Ornstein l. c.

zufassen ist. Solche Schichten, die ihre Dicke durch den Einfluß des Feldes ändern, können die beobachteten Erscheinungen veranlassen.

Die Wirkung der Wand kann man sich dann so denken, daß diese die Moleküle, welche an der Wand liegen, sich selbst parallel richtet, während die oben schon genannte Schwarmbildung, die den flüssigen Kristallen eigen ist für die Ausbildung von Gebieten, die parallel zur Wand orientiert sind, sorgt. Ich möchte also nochmals hervorheben, daß meines Erachtens das noch ungelöste Hauptproblem bleibt — warum existiert in den flüssig-kristallinischen Substanzen eine Tendenz zur Bildung von Parallelschwärmen? Mit neuen Worten mesomorph oder nematisch löst man das Problem nicht; ich habe darum an der Terminologie des Entdeckers Lehmann festgehalten; die makroskopischen Eigenschaften der betrachteten Substanzen können, wie mir scheint, jetzt lückenlos aus der Aggregat-Schwarm- oder Kristall-Hypothese erklärt werden.

(Eingegangen 23. Juli 1928.)

Eine Methode zur Bestimmung der Kerr-Konstante schlecht isolierender Stoffe mit Hilfe elektrischer Wechselfelder.

Von Waldemar Ilberg.

I. Allgemeines.

Wie der Verfasser schon in einer früheren Arbeit bemerkte[1]), finden sich in der Literatur für den Wert der Kerr-Konstante des Nitrobenzols stark voneinander abweichende Angaben. So werden z. B. folgende Werte mitgeteilt:

W. Schmidt[2]) $B \sim 220 \cdot 10^{-7}$ für $\lambda = 680\,\mu\mu$

Lyon[3]) $B \sim 357 \cdot 10^{-7}$ für $\lambda = 645\,\mu\mu$.

Am Nitrobenzol sind bisher nur Relativmessungen vorgenommen worden, zumeist nach der von Des Coudres angegebenen Methode[4]). Diese gestattet, durch ein Kompensationsverfahren das Verhältnis der Kerr-Konstante der zu untersuchenden Flüssigkeit zu der einer Standardsubstanz (meist Schwefelkohlenstoff) zu ermitteln und erscheint deshalb besonders vorteilhaft, weil sie die Anwendung schneller elektrischer Wechselfelder gestattet. Hierdurch wird eine geringe, etwa vorhandene Leitfähigkeit unschädlich gemacht. Doch gerade beim Nitrobenzol vermag eine Relativmethode nur ungenaue Resultate zu liefern, da die Kerr-Konstante dieser Flüssigkeit eine ganz andere Größenordnung hat als die der in Frage kommenden Vergleichssubstanzen, sie ist nämlich etwa 70 mal so groß wie die des Schwefelkohlenstoffes. Hierauf sind wohl auch die erwähnten Abweichungen verschiedener Autoren voneinander in der Hauptsache zurückzuführen. Um zuverlässigere Werte zu finden, wurde vom Verfasser eine Absolutbestimmung der Kerr-Konstante des Nitrobenzols vorgenommen; die ihr zugrunde gelegte Methode soll im folgenden beschrieben werden.

II. Versuche, die Kerr-Konstante des Nitrobenzols mit Gleichspannung zu messen.

a) Die Leitfähigkeit des Nitrobenzols.

Zunächst war eine Messung der Kerr-Konstante mit Gleichspannung vorgesehen. Allerdings schien dem die erhebliche Leitfähigkeit im Wege zu stehen, die allgemein dem Nitrobenzol zugeschrieben wird[1]). Vorversuche hatten jedoch ergeben, daß diese durch ein einfaches Reinigungsverfahren weitgehend beseitigt werden kann. Legt man nämlich an eine mit Nitrobenzol[2]) frisch gefüllte Kerrzelle eine hohe Gleichspannung an, etwa 10000 Volt/cm, so fließt zunächst ein Strom von einigen Milliampere hindurch. Dieser fällt jedoch innerhalb einiger Minuten ungefähr exponentiell ab und beträgt schließlich nur noch ungefähr den hundertsten Teil des anfänglichen Stromes, um dann konstant zu bleiben. Eine derartige Leitfähigkeitsverringerung durch den hindurchgehenden Strom tritt bei sehr vielen Substanzen auf; zuerst ist sie wohl von H. Hertz am Benzin beobachtet worden[3]). Diese Erscheinung beruht offenbar darauf, daß sich Spuren von dissoziierten Verunreinigungen in der Flüssigkeit befinden, die durch den Stromdurchgang an den Elektroden abgeschieden werden. Als besonders wesentlich ist noch hinzuzufügen, daß beim Ändern der Polarität der anliegenden Gleichspannung merklich momentan die ursprüngliche Leitfähigkeit wieder auftritt, um erst nach einigen Minuten wieder auf den alten, geringen Wert abzusinken. Offenbar wandern durch die Umkehr des Stromes die leitenden Bestandteile durch die Zelle hindurch

1) Ilberg, Physik. Zeitschr. **26**, 907, 1925.

2) W. Schmidt, Ann. d. Phys. (4), **7**, 142, 1902. Die dort auf S. 170 angegebene Zahl 2200 ist offenbar ein Druckfehler und so wie oben zu lesen.

3) Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 783, 1915.

4) Des Coudres, Verh. Ges. D. Naturf. u. Ärzte Nürnberg 1893 (1) **2**, 67, 1894; vgl. auch W. Schmidt a. a. O.

1) Vgl. z. B. Lyon a. a. O.

2) Bezogen von Kahlbaum, Bezeichnung: „Nitrobenzol aus krist. Benzol D. Ap. V."

3) Hertz, Ann. d. Phys. (3) **20**, 283, 1883. Vgl. auch L. Graetz, Handbuch d. El. u. d. Magn. **1**, 250 ff., 1914.

an die andere Elektrode, und erst nach Beendigung dieses Prozesses nimmt die Leitfähigkeit wieder ihren alten Wert an. So erklärt sich auch, daß dieser Reinigungsprozeß bei Verwendung von Wechselspannung nicht beobachtet werden konnte, weder bei einer Frequenz von 25 Perioden noch bei Mittel- oder Hochfrequenz. Für die von Karolus angegebene Verwendung der Kerrzelle als trägheitsloses Lichtrelais[1]) ist dieser Punkt von großer Bedeutung geworden, insofern im Interesse eines guten Isolationszustandes der Zelle die Steuerwechselspannung stets mit einer Gleichvorspannung überlagert werden muß, woraus sich oft auch noch andere Vorteile ergeben.

b) Licht-Spannungs-Charakteristik der Kerrzelle, Grundgedanke der Messung.

Legt man an die Kerrzelle eine Gleichspannung E an, so findet darin gemäß dem Kerrschen Gesetz eine Doppelbrechung statt

$$\varphi = \frac{B l E^2}{a^2} \qquad (1)$$

(B Kerr-Konstante, l Länge der Elektroden, a Abstand der Elektroden, E gemessen in abs. elektrostat. Einh.) Die Doppelbrechung verursacht bei gekreuzten Nicols im allgemeinen eine Aufhellung des ursprünglich dunklen Gesichtsfeldes, die Abhängigkeit des durchtretenden Lichtstromes von der Doppelbrechung und mithin von der angelegten Spannung soll gefunden werden. Diese bildet die Licht-Spannungs-Charakteristik der Kerrzelle, deren Kenntnis auch für die technischen Anwendungen der Kerrzelle von großer Bedeutung ist. Hierzu werde folgende Überlegung angestellt.

Die Richtung des elektrischen Feldes sei als Y-, die darauf senkrechte als X-Richtung eines Koordinatensystems bezeichnet; die Richtung des einfallenden geradlinig polarisierten Lichtes sei unter 45^0 gegen X und Y geneigt.

Die Komponenten desselben nach X und Y sind Sinusschwingungen; da hier nicht der zeitliche Verlauf, sondern nur die geometrische Schwingungsbahn interessiert, seien diese dargestellt durch

$$\begin{aligned} x &= \sin t \\ y &= \sin t, \end{aligned} \qquad (2)$$

wobei t einen beliebigen Parameter bezeichnet.

Nach dem Durchgang durch die Kerrzelle haben die beiden Komponenten eine relative Phasendifferenz von φ Wellenlängen erhalten; da wir vom zeitlichen Verlauf abgesehen haben, können wir diese beliebig einer der beiden Komponenten erteilen, beispielsweise x. Im Bogenmaß ausgedrückt wird diese Differenz $2\pi\varphi$. Die Parameterdarstellung der Schwingungsellipse ist dann also

$$\begin{aligned} x &= \sin (t + 2\pi\varphi) \\ y &= \sin t. \end{aligned} \qquad (3)$$

Hier kann t eliminiert werden, wobei sich ergibt:

$$x = y \cos 2\pi\varphi + \sqrt{1 - y^2} \sin 2\pi\varphi\,. \qquad (4)$$

Die Intensität des durchgelassenen Lichtes ist nun proportional dem Quadrat der senkrecht zur Polarisationsebene fallenden Ellipsenkomponenten, also im angenommenen Falle der gekreuzten Nicols ist der durchtretende Lichtstrom

$$J = \text{prop. } r_1^2, \qquad (5)$$

wobei r_1 den Radiusvektor für das Azimut 135^0 in Polarkoordinaten bezeichnet. Für die Gleichung (4) ergibt sich in Polarkoordinaten r, Φ umgerechnet

$$r^2 = \frac{\sin^2 2\pi\varphi}{1 - \sin 2\Phi \cos 2\pi\varphi}. \qquad (6)$$

Für $\Phi = 135^0$ kommt dann

$$r_1^2 = \frac{\sin^2 2\pi\varphi}{1 + \cos 2\pi\varphi} = 1 - \cos 2\pi\varphi\,. \qquad (7)$$

Der Maximalwert, den dieser Ausdruck annehmen kann, ist 2. Dieser tritt dann auf, wenn das austretende Licht geradlinig polarisiert ist und seine Schwingungsebene senkrecht auf der Polarisationsebene des Analysators steht. Die Intensität des austretenden Lichtes ist dann $\frac{J_0}{2}$, wenn J_0 das auf den Polarisator einfallende Licht bezeichnet. (Die Hälfte geht ja im Polarisator verloren, wenn man von der Absorption absieht.) Der bisher unbestimmt gelassene Proportionalitätsfaktor ist daher $\frac{1}{4}$, also

$$J = \frac{J_0}{4} (1 - \cos 2\pi\varphi)\,. \qquad (8)$$

Wird die Doppelbrechung durch den Kerr-Effekt verursacht, so gilt, wie erwähnt, die Beziehung

$$\varphi = B l \mathfrak{E}^2 \qquad (\mathfrak{E} \text{ Feldstärke}).$$

Dies in (8) eingesetzt, ergibt den Lichtstrom J als Funktion der in der Kerrzelle herrschenden Feldstärke:

$$J = \frac{J_0}{4} [1 - \cos (f \mathfrak{E}^2)]\,, \qquad (9)$$

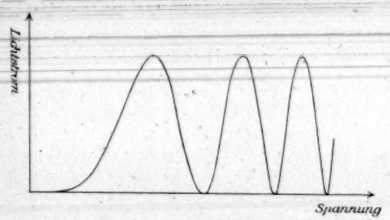
wobei $f = 2\pi B l$ gesetzt ist.

Es folge hier die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit (Fig. 1). Diese Kurve gilt infolge der Dispersion des Kerr-Effektes nur für monochromatisches Licht. Bei der Verwendung von

[1]) Vgl. z. B. Schröter, Zeitschr. f. techn. Phys. 7, 417, 1926 und Ilberg, Telefunken-Zeitung **45, 46**, 43, 1927.

weißem Licht treten infolge der Dispersion des Kerr-Effektes Farben auf, die ganz auf dieselbe Weise zustande kommen wie die, welche an Glimmer- und Kalkspatpräparaten im Polarisationsapparat beobachtet werden. Fig. 2 zeigt eine mit Photozelle und Galvanometer aufgenommene Kurve unter Verwendung von weißem Licht, in deren Verlauf natürlich noch die Spektralempfindlichkeit der Photozelle eingeht.

Eine Betrachtung der Kurve (Fig. 1) zeigt, daß sich bei Anwendung von monochromatischem Licht mit wachsender Spannung das Gesichtsfeld periodisch aufhellt und verdunkelt. Die Anwendung auf eine Meßmethode lag nahe: es genügt, die Spannung so lange einzuregulieren, bis die erste oder die zweite Verdunkelung erreicht ist, und man kann dann aus dieser Spannung ohne Zuhilfenahme einer optischen Messung sofort die Kerr-Konstante berechnen.



Licht - Spannungs - Charakteristik der Kerrzelle.

Fig. 1.

Ist nämlich E^* die sog. „erste Dunkelspannung", so wird nach dem allgemeinen Kerr-Gesetz, da die Doppelbrechung an dieser Stelle den Wert 1 hat, die Kerr-Konstante

$$B = \frac{a^2}{lE^{*2}}.$$

Diese Methode setzt allerdings voraus, daß die zu untersuchende Flüssigkeit derartig hohe Feldstärken verträgt, ohne durchzuschlagen, deshalb ist sie nur bei Substanzen großer Kerr-Konstante verwendbar (bei l = einige cm).

Bei den Versuchen, diese Methode auf das Nitrobenzol anzuwenden, stellte sich nun eine große Schwierigkeit heraus. Es zeigte sich nämlich, daß sich zwar eine einzelne Messung sehr scharf einstellen ließ, daß eine größere Anzahl hingegen voneinander sehr verschiedene Werte ergab, und zwar betrugen die Abweichungen gelegentlich bis zu etwa 20 Proz. Diese Erscheinung fand folgende Aufklärung. Wurde nämlich nicht nur, wie es bei den Messungen stets der Fall war, durch einen Spalt hindurch beobachtet, sondern wurde bei Verwendung von weißem Licht die ganze Kerrzelle gleichzeitig durch den Analysatornicol betrachtet, so zeigte sich, daß beim Anlegen einer hohen Spannung der Raum zwischen den Kondensatorplatten nicht gleichmäßig farbig erschien, sondern daß sich eine eigentümliche Schichtung ausbildete. Das Gesichtsfeld erschien dabei parallel zu den Platten von mehreren farbigen Streifen durchzogen. Diese Linien gleicher Farbe (Isochromaten) sind natürlich auch Linien gleicher Feldstärke; ihr Auftreten beweist, daß diese im Inneren der Zelle nicht überall dieselbe ist. Daher kann sie auch nicht, wie bisher stets angenommen wurde, als Quotient von Spannung und Plattenabstand berechnet werden; die auf dieser Annahme fundierten Messungen müssen daher notwendig fehlerhaft ausfallen, je nach der zufällig vorhandenen Leitfähigkeit und der Blickrichtung zwischen den Platten der Kerrzelle.

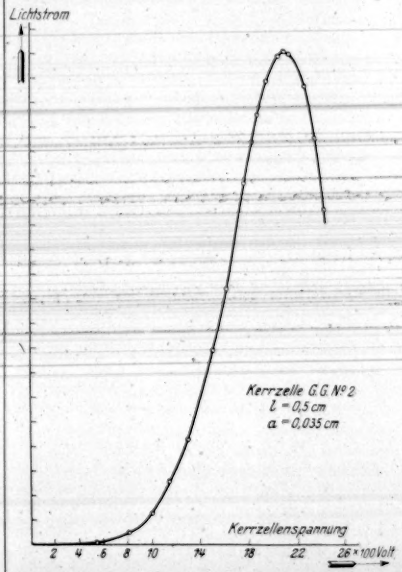


Fig. 2.

Licht-Spannungs-Charakteristik, bei weißem Licht aufgenommen mit Photozelle.

c) Beschreibung der ungleichmäßigen Feldverteilung zwischen den Elektroden der Kerrzelle.

Das Auftreten einer ungleichmäßigen Feldverteilung im Inneren einer Kerrzelle bei Verwendung von Nitrobenzol ist inzwischen[1]) auch von Lohaus[2]) beobachtet worden. Lohaus beurteilt die Inhomogenität des Feldes aus der Verschiedenheit der Aufhellung im Polarisationsapparat und findet, daß sich unmittelbar an der Kathode eine relativ sehr dünne Schicht hoher Feldstärke befindet, während diese im übrigen Raum zwischen den Elektroden einigermaßen konstant ist. Bei den Untersuchungen des Verfassers stellte sich diese Erscheinung wie folgt dar. Die Beobachtung erfolgte dadurch, daß das Gesichtsfeld einer Kerrzelle, die sich unter 45° zwischen gekreuzten Nicols befand, mittels einer Linse vergrößert auf einen weißen Schirm projiziert wurde. Legte man jetzt zunächst eine niedrige Gleichspannung an die Kerrzelle, so hellte sich das Gesichtsfeld zwischen den Platten merklich gleichmäßig auf[3]). Steigert man nun nach und nach die Spannung, so tritt zunächst in der Nähe der Anode eine Rotfärbung auf, die dann gegen die Kathode zu an Ausdehnung gewinnt und von einer blauen Zone begleitet

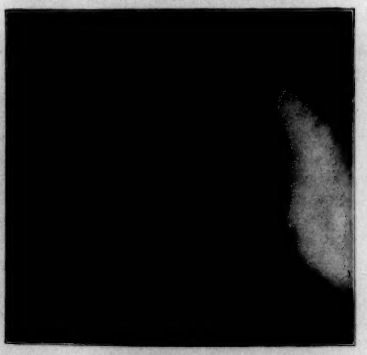


Fig. 3.

wird. Bei noch höherer Spannung lösen sich dann immer mehr rot-blaue Linien von der Anode ab, so daß gleichzeitig oft bis zu vier solcher zwischen den Elektroden zu sehen sind. Die Verteilung dieser Isochromaten läßt nun einen Schluß auf die Feldverteilung zwischen den Platten zu; da die Doppelbrechung quadratisch mit der Feldstärke zunimmt, so entspricht der Abstand zweier Isochromaten einem Verhältnis

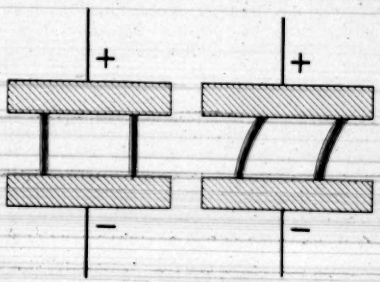


Fig. 4.
Interferenzstreifen des Babinetschen Kompensators links vor, rechts nach dem Einschalten des Feldes.

der Feldstärken wie $1 : \sqrt{2}$. Da, wie erwähnt, gelegentlich bis zu vier solcher Linien gleichzeitig zwischen den Platten beobachtet wurden, so folgt daraus ein maximaler Feldstärkenunterschied wie $1 : (\sqrt{2})^4 = 1 : 4$, der sich zwischen den Platten einstellen kann. Fig. 3 zeigt die Photographie einer Isochromate, die einer relativ geringen Spannung entspricht.

Der eben beschriebene Vorgang des ersten Auftretens von Farben an der Anode zeigt, daß sich dort die größte Feldstärke ausbildet, also dort auch die geringste Leitfähigkeit herrscht. Indessen scheint das nicht ohne Ausnahme so stattzufinden, denn in einem Falle konnte auch das umgekehrte Verhalten beobachtet werden. Auch Lohaus bemerkte die größte Feldstärke an der Kathode. Offenbar ist die Art der Feldverteilung stark von dem Reinheitsgrade des verwendeten Nitrobenzols abhängig.

Auch auf eine andere Art läßt sich die ungleichmäßige Feldverteilung im Inneren der Kerrzelle zeigen. Bringt man bei Verwendung von parallelem Licht zwischen Kerrzelle und Analysator noch einen Babinetschen Kompensator an, so findet man, daß dessen ursprünglich der Feldrichtung paralleles Streifensystem nach dem Einschalten der Spannung gekrümmt wird, und zwar auch wieder so, daß an der Anode die größte Ablenkung stattfindet, vgl. Fig. 4.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß die ungleichmäßige Verteilung der Feldstärke im Inneren der Kerrzelle in engem Zusammenhang steht mit

1) Die hierzu gehörigen Untersuchungen liegen schon einige Jahre zurück, sie wurden vom Verf. schon in seiner Dissertation niedergelegt (Leipzig 1925).

2) Lohaus, Physik. Zeitschr. **27**, 17, 1926.

3) Es ist möglich, daß hierbei eine sehr dünne Schicht größerer Aufhellung der Beobachtung entgehen konnte, da nicht mit dem Mikroskop untersucht wurde, wie dies Lohaus tat.

der unter IIa beschriebenen Erscheinung der Leitfähigkeitsverringerung, die beim Stromdurchgang auftritt. Denn wenn sich hierbei wirklich leitende Verunreinigungen der Versuchsflüssigkeit in der Nähe der einen Elektrode anreichern, wie dort angenommen war, so wird damit der Ohmsche Spannungsabfall und damit die Feldstärke an verschiedenen Stellen der Zelle verschieden sein. Aus der dort mitgeteilten Beobachtung, daß dieser Reinigungsvorgang bei Verwendung von Wechselspannung nicht auftritt, wird so wahrscheinlich gemacht, daß sich dann auch keine räumliche Verschiedenheit der Feldstärke mehr einstellt. Auf dieser Annahme, deren Berechtigung durch den Versuch erwiesen wurde, fundiert die im folgenden auseinanderzusetzende Methode, die eine absolute Messung der Kerr-Konstante unter Verwendung von Wechselspannung erlaubt.

III. Absolute Bestimmung der Kerr-Konstante unter Anwendung von Wechselspannung.

Die oben unter IIb beschriebene Meßmethode, die auf der Einstellung der „ersten Dunkelspannung" beruht, kann dadurch auch für Wechselspannung brauchbar gemacht werden, daß durch eine geeignete Vorrichtung dafür gesorgt wird, daß immer nur einmal während jeder Periode, und zwar immer zur selben Zeit (Phase) beobachtet wird, beispielsweise im Scheitelwert der Spannung. Dies könnte etwa durch

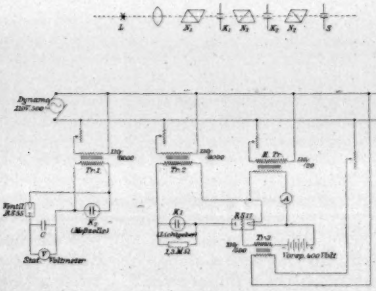


Fig. 5.

eine synchron mit dem Wechselstrom umlaufende Scheibe mit einem am Umfang angebrachten Loch verwirklicht werden. Es liegt jedoch nahe, als momentan sich öffnendes Lichtventil eine zweite Kerr-Anordnung zu verwenden, der nur im Moment des Scheitelwertes Spannung zugeführt wird. Die sich hierbei ergebende Anordnung ist in Fig. 5 wiedergegeben.

Das Licht einer Lichtquelle L geht zunächst durch die erste Kerr-Anordnung $N_1 K_1 N_2$ hindurch. Diese ist als Lichtgeber gedacht und läßt nur im Scheitelwert der angelegten Spannung Licht hindurchtreten (s. u.). Hierauf kommt die eigentliche Meßzelle K_2; der Polarisator kann in diesem Falle erspart werden, da das Licht ja schon polarisiert aus der ersten Anordnung herauskommt. Schließlich folgt noch der Analysatornicol N_3 und ein Beobachtungsspalt S. Als Lichtquelle diente eine Punktlichtlampe mit dahinter geschaltetem Monochromator, der einen definierten Spektralbereich einzustellen erlaubte. Dieser war etwa 50 Å.-E. breit, sein optischer Schwerpunkt konnte mit Hilfe Fraunhoferscher Linien bestimmt werden. Als Kerrzelle K_2 diente die früher beschriebene[1]) Meßzelle I, als Lichtgeber wurde eine ähnliche, aber wesentlich kürzere Zelle verwendet.

Die elektrische Anordnung war die folgende (Fig. 5 unten): Als Stromquelle wurde ein 500 per.-Generator benutzt; an ihn war über einen Regulierwiderstand und einen Transformator Tr 1 110/8000 Volt die Meßzelle K_2 angeschlossen. Da im Scheitelwert gemessen werden sollte, mußte die Scheitelspannung der an der Meßzelle liegenden Wechselspannung gemessen werden. Dies geschah mit einem statischen Voltmeter mit Parallelkondensator, das über ein Glühventil an die Kerrzelle angeschlossen war. Zum Betrieb der Lichtgeberzelle diente der gleiche Wechselstrom. Um ein möglichst kurzzeitiges Aufleuchten dieser Zelle zu erreichen, war folgende Anordnung getroffen. Im Anodenkreis einer Elektronenröhre (Senderöhre 75 Watt) befindet sich außer der Stromquelle (Transformator) noch ein hochohmiger Widerstand. Parallel zu diesem ist die Kerrzelle geschaltet. Wird jetzt eine Steuerwechselspannung auf das Gitter der Röhre gegeben, so macht der Anodenstrom deren Schwankungen mit und mithin ändert sich gleichphasig der Ohmsche Spannungsabfall am Widerstand, d. h. die Spannung an der Kerrzelle. Das Prinzip der Meßmethode verlangt nun, daß die Aufhellung der Lichtgeberzelle möglichst kurz und stets im selben Momentanwert der Spannung erfolgen soll. Zu diesem Zwecke wurde eine Röhre steiler Charakteristik verwendet, deren Gitter mit ca. 400 Volt negativ vorgespannt war. Dieser Vorspannung wurde mit Hilfe eines Transformators Tr 3 eine so hohe Wechselspannung überlagert, daß das Gitterpotential während jeder Periode nur sehr kurze Zeit, und zwar immer im Scheitelwert der einen Halbwelle positiv wurde. Als Anodenspannung diente eine Wechselspannung von

[1]) Ilberg a. a. O.

ca. 5 kV, die durch einen Transformator $Tr\,2$ von derselben Maschine geliefert wurde. Beim Anschließen des Transformators war darauf zu achten, daß Anodenspannung und Gitterspannung gleichphasig sein müssen, da sonst zu keiner Zeit durch die Röhre Strom fließen kann.

Der Gang der Messungen war nun folgender. Nachdem am Monochromator die gewünschte Farbe eingestellt worden war, wurden beide Kerrzellen unter Spannung gesetzt und mit Hilfe des Regulierwiderstandes die Spannung der Meßzelle auf Verdunkelung des Gesichtsfeldes eingestellt. Aus der Tatsache, daß diese Verdunkelung im ganzen Gesichtsfeld gleichzeitig eintrat, konnte geschlossen werden, daß in der Kerrzelle tatsächlich eine homogene Feldverteilung herrschte. Hierauf wurde dann das Elektrometer abgelesen. Dies wurde für jede Wellenlänge fünfmal gemacht und auf diese Art sechs verschiedene Wellenlängen durchgemessen. Nach Beendigung jeder Meßreihe wurde das statische Elektrometer mit Hilfe eines Meßwandlers geeicht und hieraus unter Benutzung der bekannten Daten der Meßzelle die Kerr-Konstante des Nitrobenzols berechnet. Die erhaltenen Werte (auf 21^0 C bezogen) sind die folgenden:

Tabelle I.

Wellenlänge in λ	Kerrkonstante gemessen	Nach der Havelockschen Formel berechnet
467	$31{,}1 \cdot 10^{-6}$	$30{,}2 \cdot 10^{-6}$
491	28,8	28,4
527	26,0	25,9
569	23,0	23,2
603	21,6	21,9
639	20,2	20,4

In der letzten Spalte sind die Werte angegeben, die sich aus der von Havelock[1]) gefundenen Dispersionsformel ergeben:

$$B = \text{prop.}\,\frac{(n-1)^2}{\lambda n}.$$

Der hier vorkommende Brechungsexponent des Nitrobenzols wurde für die verschiedenen Wellenlängen den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten ist gut, für die kurzwelligen Strahlen sind die beobachteten Werte etwas größer als die berechneten; ein Resultat, das auch durch die von Lyon[2]) mitgeteilte Tabelle bestätigt wird. Die gefundenen Werte, die auch gleichzeitig über die Dispersion Aufschluß geben, sind in Fig. 6 eingetragen.

Als mittlerer Fehler des Resultates, der sich aus den Unsicherheiten der Messungen für die geometrischen Dimensionen der Kerrzelle, für die Spannung, für die Temperatur und schließlich aus der Einstellgenauigkeit für das Lichtminimum ergibt, kann etwa $\pm$ 1,5 Proz. angegeben werden.

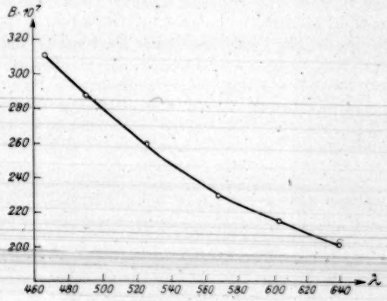


Fig. 6.
Dispersion der elektrischen Doppelbrechung beim Nitrobenzol.

Zusammenfassung.

1. In der Literatur finden sich stark voneinander abweichende Angaben über die Kerr-Konstante des Nitrobenzols, die eine zuverlässigere Bestimmung wünschenswert machen.

2. Zunächst war eine Messung mit Gleichspannung vorgesehen, wobei die Spannung soweit zu steigern ist, bis die auftretende Doppelbrechung gerade ein ganzes Vielfaches einer Wellenlänge beträgt, was durch Verdunkelung des Gesichtsfeldes im Polarisationsapparat festgestellt wird. Dann entfällt jede optische Messung; die Bestimmung der Kerr-Konstante ist auf eine Spannungsmessung und auf die geometrische Ausmessung der Kerrzelle zurückgeführt.

3. Diese Gleichspannungsmethode ist beim Nitrobenzol und bei anderen unvollkommenen Isolatoren nicht anwendbar, da sich zwischen den Elektroden eine nicht berechenbare ungleichmäßige Feldverteilung ausbildet, wobei Feldstärkeunterschiede wie 1 : 4 beobachtet wurden. Wahrscheinlich steht diese Erscheinung im Zusammenhang mit dem schon früher bekannten Vorgang der durch Stromdurchgang bewirkten Reinigung der Versuchsflüssigkeit von leitenden Beimengungen.

1) Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 28—44, 1907.

2) Lyon, a. a. O., S. 783.

4. Diese Reinigung tritt bei Wechselspannung nicht ein. Eine Inhomogenität der Feldstärke wird bei Anwendung von Wechselfeldern nicht beobachtet. Die Messung der Kerr-Konstante nach der Gleichspannungsmeßmethode unter 2. wird deshalb für Wechselspannung dadurch modifiziert, daß nur immer kurzzeitig im Scheitelwert der Wechselspannung beobachtet wird. Dies geschieht durch eine zweite Kerrzellen-Anordnung, die als Lichtventil wirkt und immer nur merklich momentan im Scheitelwert der verwendeten Wechselspannung aufleuchtet.

5. Mit dieser Anordnung wird die Kerr-Konstante des Nitrobenzols bei verschiedenen Wellenlängen des Lichtes gemessen und hieraus eine Dispersionskurve erhalten.

6. Die gefundene Dispersion stimmt mit der aus der Havelockschen Formel berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 14. Juli 1928.)

Ein Erklärungsversuch zu dem sogenannten thermischen Rückstandsphänomen von Majorana.

Von Marie Anna Schirmann.

Im November 1926 erschien in den Rend. d. R. Acc. N. dei Lincei [1]) eine Arbeit von Q. Majorana, in welcher er mit Hilfe eines von ihm konstruierten sehr konstanten Thermostaten (Genauigkeit auf $^1/_{100}{}^0$ C) auf eine thermische Rückstandserscheinung der Metalle Stahl, Eisen, Blei und Kupfer aufmerksam machte.

Da bisnun von keiner Seite irgendeine Erklärung für dieses Phänomen erfolgt ist, soll im nachfolgenden ein Erklärungsversuch gegeben werden, der sich auf die Erfahrungen der Verfasserin in bezug auf Entgasungs- bzw. Aktivierungserscheinungen an Metallen stützt und obengenanntes Phänomen mit diesem Erscheinungskomplex in Zusammenhang zu bringen versucht.

Zufällige Temperaturdifferenzen zweier gleich vorbehandelter Metallproben sind in jenem thermoelektrischen Differentialkalorimeter bereits nach zwei bis drei Tagen vollständig ausgeglichen. Wird aber die eine der beiden Metallproben zuvor geglüht und beide dann auf gleiche Temperatur abgekühlt, so zeigen dann die beiden Proben im Kalorimeter eine Temperaturdifferenz von mehr als $^1/_{10}{}^0$ C, derart, daß die thermisch vorbehandelte (geglühte) immer die höhere Temperatur hat; die Temperaturdifferenz nimmt mit der Zeit ab und ein praktischer Temperaturausgleich tritt erst nach mehreren Wochen ein.

In dem im folgenden kurz skizzierten konstanten Thermostaten (Fig. 1) kann die Temperaturdifferenz zwischen Versuchs- und Vergleichsmetall innerhalb von doppeltem Dewarhüllenschutz mittels Thermobatterien (Konst.-

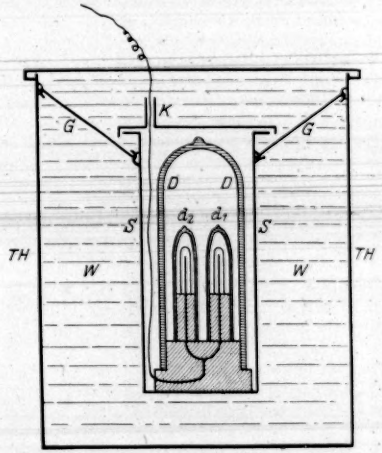


Fig. 1.

Cu oder Konst.-*Fe*) mit einer Empfindlichkeit gemessen werden, der auf einer Skala 1530 mm für einen Grad Celsius bei einem Skalenabstand von 1,50 m vom Galvanometer und im äußersten Falle noch das 10fache desselben entspricht.

In das Wasser *W* des Thermostaten *Th*, der durch elektrische Widerstandsheizung mit Relais und thermischen Regulatoren auf einer minimal höheren Temperatur als der der Umgebung gehalten wird (Temperaturgenauigkeit $^1/_{100}{}^0$ C), taucht ein zylindrischer Messingtrog *SS* ein, der ein großes zylindrisches Dewargefäß aus Porzellan *DD* (25 × 50 cm) mit der durch lackiertes, trockenes hartes Holz verschlossenen Öffnung nach unten enthält. In diesem Dewarzylinder (Temperaturgenauigkeit $^1/_{100}{}^0$ C) befinden sich die beiden kleinen Versuchs-Dewar-Zylinderchen d_1, d_2 (3 × 10 cm), unten verschlossen mit Stopfen aus schlechtwärmeleitendem, nicht porösem Material (wie Glas, Ebonit, Porzellan usw.) zur Aufnahme der Versuchs-Metallzylinder bzw. der in deren Bohrung hineinreichenden Thermobatterien. Die elektrischen Zuleitungen führen über *K* ins Freie.

1) Q. Majorana, Su di un fenomeno termico residuo. Rend. d. R. Acc. N. dei Lincei, **4**, 419, 1926.

Von den beiden Versuchszylindern aus Eisen oder besonders Stahl (vom gleichen Block geschnitten) blieb der eine thermisch ganz unbehandelt, bloß auf der Drehbank bearbeitet und poliert, der andere wurde auf Rot-Orange-Glut erhitzt und entweder langsam abgekühlt oder rasch im Wasser abgeschreckt und dann ebenfalls auf der Drehbank poliert. Beide Versuchszylinder wurden dann eine Stunde lang fließendem Wasser ausgesetzt, dann getrocknet und etwa eine weitere Stunde an der Zimmerluft belassen. Nach Einbringen in die kleinen Dewarhüllen des Thermostaten dauerte es — wie bereits eingangs erwähnt — mehrere Wochen bis die um $^1/_{10}{}^0$ C höhere Temperatur der thermisch vorbehandelten Eisen- oder Stahlprobe wieder vollständig rückgebildet war. Die Größenordnung der Wärmemenge, welche der festgestellten Temperaturerhöhung entsprach, wurde durch ein eingebautes kleines Vergleichsglühlämpchen zu 0,0006 Watt ermittelt; diese Energie entspricht der nach der Abschreckung des Stahlzylinders (vom Gewicht 300 g) und nach seinem Einbau in das thermoelektrische Differentialkalorimeter anfänglich abgegebenen Energie.

Eisen gibt einen etwas kleineren Effekt als Stahl und bei Blei und Kupfer ist die Realität des Effektes wegen der Oxydation überhaupt in Frage gestellt. Bei Flüssigkeiten wird ein solcher Effekt gar nicht vermutet. — —

Metalle haben nun die Eigenschaft Gase zu absorbieren; und zwar ist die Absorptionsfähigkeit bei höheren Temperaturen kleiner als bei niedrigen. Wird daher ein Metall auf höhere Temperaturen geglüht, so gibt es von seinen absorbierten Gasen einen großen Teil ab, es wird teilweise entgast und beginnt dann, auf niedrigere Temperaturen wieder abgekühlt, begierig wieder Gase zu schlucken. Da es sich bei der Sorption von Gasen durch Metalle sicherlich nicht bloß um reine Lösungsvorgänge (und Absorptionswärmen) handelt, sondern auch um eine Verdichtung der Gase an ihrer äußeren bzw. (wenn aktiviert) inneren Oberfläche, so ist mit dieser Gasaufnahme auch eine beträchtliche Temperaturerhöhung verbunden[1]).

Um einen ähnlichen Vorgang dürfte es sich auch bei dem von Majorana gefundenen thermischen Rückstandsphänomen handeln. Der ausgeglühte Stahl entgast sich, um dann auf niedrigere Temperaturen gebracht, langsam wieder Gas aufzunehmen. Daß solche Gasaufnahmen entgasten Eisens bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck recht langsam vor sich gehen, soll ein Diagramm zeigen, bei dem als Indikator für die Gasaufnahme die Erhöhung des elektrischen Widerstandes fungiert. In folgender Fig. 2 bedeuten die Abszissen die Zeit in Stunden, die Ordinaten die Widerstands- bzw. Gasgehaltsänderungen in trockener Luft bei Eisen[1]) im Verlaufe von 50 Stunden. Die Abhängigkeit ist in diesem Zeitraum noch nahezu linear, um dann, wie viele andere Versuche ergeben haben, eine Sättigung zu erreichen. Dabei entsprechen 0,01 Ohm Widerstandserhöhung einer Gasaufnahme von $5{,}10^{-2}$ Volumteilen Gases am Volumen des Absorbens gemessen. Also im ge-

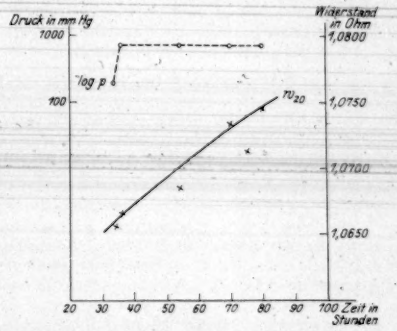


Fig. 2.

Widerstandsänderungen eines entgasten *Fe*-Drahtes bei Atmosphärendruck mit der Zeit.

gebenen Falle entsprechen $1{,}10^{-2}$ Ohm in 50 Stunden $5{,}10^{-2}$ Volumteile, das sind ca. 1,5 mm³ absorbiertem Gas.

Die bei solch langsamer Gasaufnahme entstehenden Absorptionswärmen halten dann entsprechend der langsamen Absorption durch längere Zeit eine Temperaturdifferenz des thermisch vorbehandelten gegenüber dem thermisch unbehandelten Stahlzylinder aufrecht. Solch geringe Temperaturdifferenzen sind nun in dem vorbesprochenen thermoelektrischen Differentialkalorimeter mit Sicherheit leicht festzustellen.

Interessant wäre es zur Überprüfung dieser Erklärung für das thermische Rückstandsphänomen von Majorana die beiden Dewarbecher, welche die beiden thermisch verschieden vorbehandelten Stahlzylinder enthalten, durch Löcher in den unteren Stopfen evakuierbar umzubauen, um durch Evakuieren auf verschieden niedrige Drucke auch die Entgasungszustände beider Versuchszylinder vergleichen zu können.

Sollte sich die im vorstehenden diskutierte Erklärungsweise für das thermische Rückstands-

1) Vgl. die Zündung von Leuchtgas-Luft-Gemenge durch frisch ausgeglühtes Platin im Leuchtgasstrom.

1) K. Kleine, Zeitschr. f. Phys. **33**, 397, 1925.

phänomen als richtig erweisen, so wäre in einem solchen evakuierbaren thermoelektrischen Differentialkalorimeter auch ein neues einfaches Instrument zur Messung verschiedener Sorptionen und Entgasungen von Körpern gefunden.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. Juli 1928.)

Untersuchungen über die Konstanz der Wirkung radioaktiver Präparate.

Von Hans J. Vogler.

1. Zweck der Untersuchungen.

Die Anregung zu den im folgenden besprochenen Versuche war gegeben durch die Ergebnisse von R. Stoppel[1]), die gezeigt hatten, daß eine Tagesperiodizität der Leitfähigkeit der Atmosphäre auch in geschlossenen Räumen besteht. Es war deshalb die Möglichkeit denkbar, daß der verschiedene Grad der Leitfähigkeit der Atmosphäre sich auch bemerkbar machen könnte in einer verschieden starken Wirkung der α-, β- und γ-Strahlen. Daher mußten fortlaufende Untersuchungen über die Konstanz der Wirkung verschiedenartiger radioaktiver Präparate ausgeführt werden.

2. Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in Island in der Zeit zwischen April und November 1927 gemacht. Die erforderlichen Apparate hatte größtenteils die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, außerdem erhielten wir leihweise ein Benndorf-Elektrometer vom Observatorium in Potsdam durch Herrn Dr. Kähler[2]). Wir möchten an dieser Stelle für die Überlassung all dieser Instrumente unseren besten Dank aussprechen.

Die Apparate waren in einem ständig dunkel gehaltenen, verschlossenen Raum im zweiten Stock eines Hauses in Akureyri in Nordisland aufgestellt. Das Haus war mit Wellblech gedeckt und seine Holzwände waren zum Schutz gegen die Witterungseinflüsse völlig mit Wellblech umkleidet. — In diesem Raum wurde die ionisierende Wirkung der radioaktiven Präparate in der Weise festgestellt, daß mit Hilfe eines selbstregistrierenden Benndorf-Elektrometers die Geschwindigkeit bestimmt wurde, mit der das Potential eines jede volle Stunde neu aufgeladenen Kondensators unter der Einwirkung der Präparate entladen wurde. In dem gleichen Raum wurde mit selbstregistrierenden Instrumenten der Luftdruck, die Temperatur und die relative Feuchtigkeit und mit einem zweiten Benndorf-Elektrometer die Leitfähigkeit der Atmosphäre gemessen. — Es wurden dort außerdem andere Beobachtungen gemacht, die ein häufiges Betreten des Zimmers erforderten. Diese Ablesungszeiten wurden stets notiert. Es war keine merkbare Beeinflussung der Kurven durch diese anderweitige Inanspruchnahme des Zimmers zu beobachten, da jede Störung sorgsam vermieden wurde.

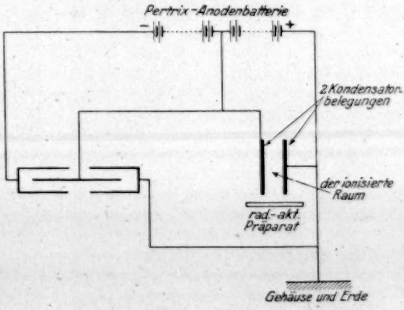


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Registrierung der ionisierenden Wirkung radioaktiver Präparate mit dem selbstregistrierenden Benndorf-Elektrometer.

Die Kondensatoren, die für die Konstanzprüfung der ionisierenden Wirkung radioaktiver Präparate gebraucht wurden, waren verschiedenartig sowohl in Gestalt und Größe, auch war die Art ihrer Aufstellung nicht immer die gleiche. Es wurden verwandt:

1. Ein Plattenkondensator von 15 mm Abstand und 100×120 mm² Fläche, der offen aufgestellt war, an den also die Zimmerluft frei herantreten konnte.

2. Eine zylinderförmige Metallkanne von 10 l Inhalt, wie sie zum Messen der Radioaktivität von Quellwässern nach Engler und Sieveking im Fontaktoskop benutzt wird. Die andere „Be-

1) Stoppel, R., Leitfähigkeit und Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen. Nachricht. d. k. Gesell. d. Wiss., Göttingen 1919. — Beitrag zum Problem der Leitfähigkeit der Atmosphäre. Physik. Zeitschr. **27**, 755—761, 1926. — Die Beziehungen tagesperiodischer Erscheinungen beim Tier und bei der Pflanze zu den tagesperiodischen Intensitätsschwankungen der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre. Planta **2**, 356—366, 1926.

2) Die Anodenbatterien stellte uns die Firma Pertrix, Chemische Fabrik A.-G., Hamburg, zur Verfügung. Sie bewährten sich ausgezeichnet.

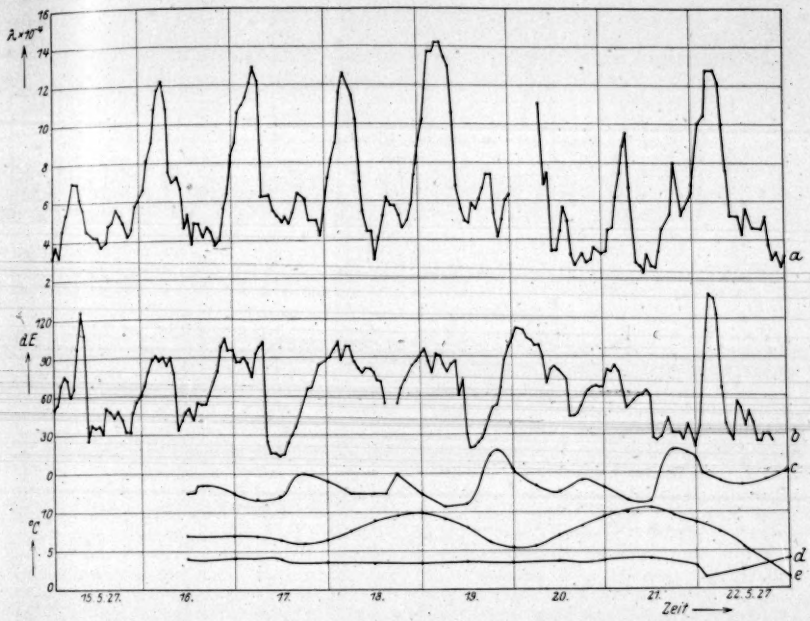


Fig. 2. Akureyri in Island 15.—22. März 1927. Kurve a: Leitfähigkeit der Atmosphäre. Kurve b: Die ionisierende Wirkung eines α-Strahlers im offenen Raum (vgl. S. 678 unter 1). Kurve c: Die Temperaturschwankungen in Celsiusgraden. Kurve d: Die Feuchtigkeitsschwankungen (maximal 1 Proz. vom Durchschnittswert). Kurve e: Luftdruckschwankungen (zwischen 759 und 750 mm *Hg*). Die verstärkte Vertikallinie bezeichnet Mitternacht.

legung" dieses Kondensators bildete ein 2 mm dicker Kupferdraht, der, durch Bernstein isoliert, 120 mm in die Kanne hineinragte.

3. Ein Plattenkondensator wie bei 1, der aber in einem Pappkasten von $170 \times 175 \times 340$ mm³ und etwa 1,5 mm Wandstärke eingebaut war. Die dem Elektrometer zunächst stehende Platte des Kondensators war durch einen Draht mit dem Elektrometergehäuse und der Erde in leitender Verbindung. Die zweite Belegung war durch eine Bernsteindurchführung vom Pappkasten isoliert und mit der Nadel verbunden. — Die undichten Stellen des Pappkastens wurden durch Bienenwachs abgedichtet.

Zur Erzeugung von reiner α-Strahlung diente ein Ioniumkollektor nach Bergwitz, d. h. eine dünne Schicht fein pulverisierten Ioniums. — Ein 15 Jahre altes Thorianitpräparat aus Ceylon (Oxyde von Thorium, Uran, seltenen Erden, Blei u. a. mit 9÷10% U, 73÷75% ThO_2) lieferte die komplexe Strahlung (α-, β- und γ-Strahlen), während die gleiche Substanz unter Verwendung eines 0,003 cm dicken Aluminiumfilters nur mit seinen β- und γ-Strahlen ionisierend wirkte.

Bei der unter 1 und 3 beschriebenen Versuchsstellung befand sich das radioaktive Präparat, teils in einer Kristallisierschale, teils auf einem Blech, 10 mm senkrecht unter dem Kondensator, das mit der geerdeten Kondensatorplatte leitend verbunden war, während das Präparat bei dem Kondensator 2 direkt auf dem metallischen Boden der Kanne lag.

Die nicht geerdete Kondensatorfläche war jedesmal mit der Nadel des Quadrant-Elektrometers verbunden, die jede volle Stunde durch ein Uhrwerk auf ein bestimmtes Potential aufgeladen wurde. — Die beiden Quadrantenpaare des Elektrometers waren mit dem Plus- bzw. Minuspol von hintereinander geschalteten Trockenbatterien verbunden (vgl. Schaltskizze Fig. 1). Es herrschte eine Potentialdifferenz von 215 Volt zwischen den Quadrantenpaaren, während die Nadel mit 152 Volt geladen wurde.

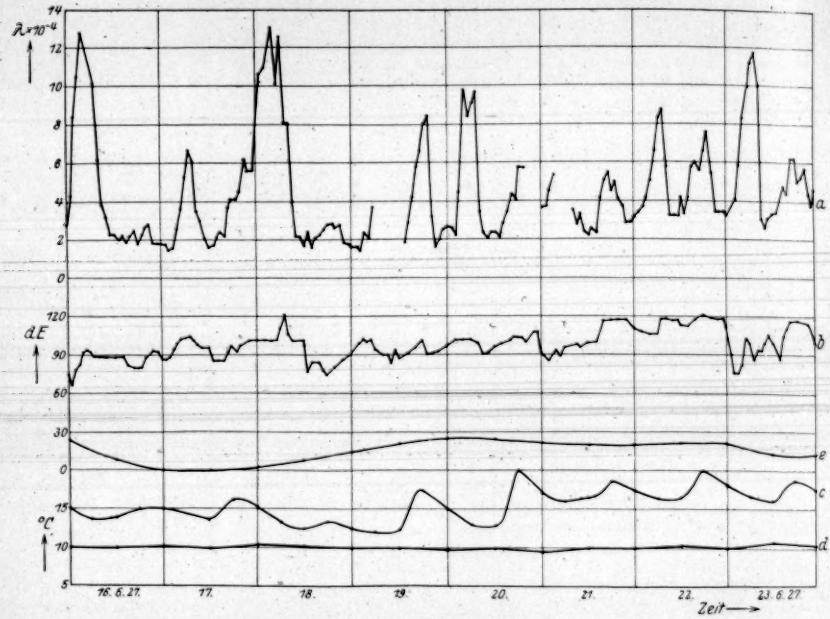


Fig. 3. Akureyri in Island 16.—23. Juni 1927. Kurve a: Leitfähigkeit der Atmosphäre. Kurve b: Die ionisierende Wirkung eines $(\beta + \gamma)$-Strahlers im offenen Raum (vgl. S. 678 unter 1). Kurven c bis e: wie in Fig. 2.

3. Ergebnisse.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen, die jedoch noch einer Erweiterung bedürfen.

Die Ionisation der Luft als Wirkung radioaktiver Präparate ist keine konstante Größe, sondern es können erhebliche Schwankungen im Laufe eines Tages auftreten. Die Ergebnisse waren verschieden je nachdem, welcher Ionisator verwendet wurde und je nach der Art der Versuchsanstellung:

1. Tritt an den Kondensator die Außenluft frei heran, so ist die ionisierende Wirkung eines α-Strahlers deutlichen tagesrhythmischen Intensitätsschwankungen unterlegen. Sie betrugen im Maximum 300—700 Proz. des Minimumwertes. Die Änderungen in der Intensität treten oft innerhalb einer Stunde auf. Das Maximum lag fast ausnahmslos nachts, und zwar zwischen 23 und 5 Uhr Ortszeit (siehe Fig. 2). Die wiedergegebene Kurve diene als ein Beispiel für die Versuche, die im ganzen 26 Tage durchgeführt wurden.

Bei dieser Versuchsanordnung ist die Entladungsgeschwindigkeit stark zu beeinflussen durch mechanischen Wind, z. B. durch einen in etwa 1 m Entfernung langsam laufenden Tischventilator. Dieses gilt auch für die andern Strahlenkombinationen.

Die Tageskurve für die komplexen Strahlen ist derjenigen der α-Strahlen sehr ähnlich. Diese Versuche wurden in 2 Abschnitten im ganzen 23 Tage durchgeführt. Dagegen sind die Schwankungen in der ionisierenden Wirkung der β- und γ-Strahlen im offenen Kondensator erheblich geringer als bei den Präparaten, die nur α-Strahlen aussenden. Das Maximum liegt hier um etwa 14—50 Proz. über dem Minimum. Die Tagesperiodizität tritt nicht so deutlich hervor. Bisweilen sind 2 Maxima im Lauf eines Tages um etwa 6 und 20 Uhr Ortszeit, wobei das Abendmaximum vielfach größer ist (siehe Kurve 3). Diese Versuche wurden im ganzen 26 Tage durchgeführt.

2. Sehr anders gestalteten sich die Ergebnisse, wenn der Versuch so angestellt wurde, daß die den Kondensator umgebende Luft nicht frei mit der Zimmerluft kommunizieren konnte. Sowohl bei Anwendung der metallischen Fon-

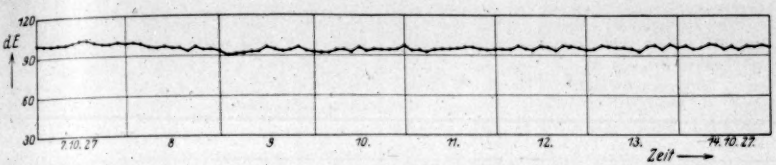


Fig. 4. Akureyri in Island 7.—14. Oktober 1927. Die ionisierende Wirkung eines α-Strahlers (Ionium) im geschlossenen Raum (vgl. S. 678 unter 2).

taktoskopkanne wie auch des Pappkastens waren keine nennenswerten Schwankungen zu beobachten. Das um 2—3 Proz. den Minimumwert übersteigende Maximum trat auch beim Leerlauf der Apparatur auf und war daher auf die Zerstreuung von den geladenen Apparatenteilen zurückzuführen (siehe Fig. 4). Diese Versuche liefen im ganzen 49 Tage.

Aus einem Vergleich der Kurven, die durch die oben beschriebenen Versuche erhalten wurden und den gleichzeitigen der Temperatur, der Feuchtigkeit und des Luftdruckes geht hervor, daß diese Faktoren nicht oder nur in geringem Maße die tagesperiodischen Schwankungen der ionisierenden Wirkung radioaktiver Präparate herbeiführen. Es zeigt sich indes, daß ein Zusammenhang bestehen muß, zwischen diesen Schwankungen und denen der Leitfähigkeit der Atmosphäre, was aus einem Vergleich der „radioaktiven" Kurven mit den gleichzeitigen der Leitfähigkeit der Atmosphäre hervorgeht. Der Einwand, daß die Schwankungen der Leitfähigkeit verursacht wurden durch die in dem gleichen Raum befindlichen radioaktiven Präparate fällt weg, da Stoppel schon früher entsprechende Leitfähigkeitskurven erhielt, ohne daß derartige Präparate hätten einwirken können. Außerdem wurden in Island gleichzeitig in einem anderen Hause Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, bei denen ähnliche Kurven zustande kamen, wie in dem Raum mit den Präparaten.

Von einer theoretischen Besprechung der Ergebnisse wird zunächst Abstand genommen werden, da die Beobachtungen noch fortgesetzt werden sollen.

(Eingegangen 7. Mai 1928.)

Über eine Neukonstruktion der linearen Thermosäule.

Von H. Keefer.

Im Jahre 1898 hat Rubens[1]) durch eine Neukonstruktion die Thermosäule auf eine hohe Leistungsfähigkeit gebracht. Die Rubenssche Thermosäule, wie sie jetzt noch von der Berliner Firma Kaiser & Schmidt in den Handel gebracht wird, besteht aus außerordentlich dünnen Eisen- und Konstantan-Drähten. Die 20 unpaarzahligen Lötstellen der in Zickzackform auf einem Elfenbeinrähmchen befestigten Drähte, liegen dabei inmitten des Rahmens längs einer Vertikalen von 18 mm Länge, während die paarzahligen Lötstellen sich rechts und links im Abstande von 5 mm befinden und vor der Bestrahlung durch eine geeignete Abdeckung geschützt sind. Inzwischen sind nun weitere Verbesserungen der Thermosäule durch Lebedew, Pfund, Paschen, Hutchin und dann in neuerer Zeit durch Voege[1]) und Moll[2]) geleistet worden. Diese bestehen teils in einer Steigerung der thermoelektrischen Kraft durch Verwendung geeigneter Metallegierungen für die Haardrähte, teils in einer zweckmäßigeren Anordnung der Lötstellen, wie es u. a. auch die Thermosäulen nach Moll zeigen; teils bestehen sie auch in der Verwendung eines Reflektors oder eines Hohlspiegels zur möglichst guten Ausnützung der zu messenden Wärmestrahlungsenergie. Welcher Säulenkonstruktion man auch den Vorzug geben mag, immer stößt man bei dem Versuch, sie beim Arbeiten im Laboratorium selbst auszuführen auf große Schwierigkeiten. Nach vielen, zeitraubenden Versuchen ist es nun dem Verfasser doch gelungen, eine neue Anordnung der feinen Haarfäden einer Thermosäule zu finden, die viel günstigere thermoelektrische Wirkungen erzielen läßt und bei einiger Geschicklichkeit auch erheblich leichter technisch auszuführen ist als die oben erwähnten.

Die Fig. 1 läßt das Prinzip der neuen Konstruktion erkennen. Die dünnen Haarfäden aus Kupfer und Konstantan oder aus Eisen und Konstantan werden in entgegengesetztem Sinne auf das isolierende Vierkantstäbchen (*A*) aus Vulkanfiber aufgewickelt. Auf zwei gegenüberliegenden Seitenflächen liegen dann die

1) Rubens, Zeitschr. f. Instr. **18**, 67, Fig. 2, 1898 und Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. **11**, 126, 1898.

1) Voege, Physik. Zeitschr. **21**, 288, 296, 1920 und **22**, 119, 120, 1921.

2) Moll, W. I. H., Proc. of the Phys. Soc. of London, Vol. 35, Part. 5, August 15th, 1923.

Fäden übereinander, diese werden dort aufeinander gelötet, und sämtliche Lötstellen werden auf beiden Flächen in der Mitte haarscharf in einer Linie durchschnitten. Zu diesem Zweck wird ein kräftiges Metallineal genau auf die verlöteten Kreuzungspunkte gedrückt, sodann werden die einzelnen Lötstellen mit einem scharfen Rasiermesser, das man dem Lineal entlang führt, sägend durchschnitten, was ohne Schwierigkeit gelingt, wenn die aufgewickelten Metallbändchen recht stramm aufgezogen sind. In diesem Falle springen dann die beiden beim Durchschneiden entstehenden Lötstellen sogar

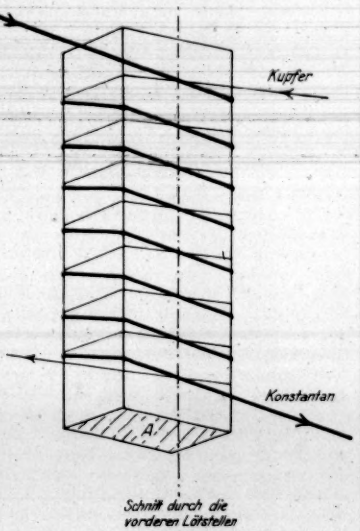


Fig. 1.

ein klein wenig auseinander; unter Umständen müssen sie noch etwas gegeneinander verschoben werden. Auf diese Weise entstehen zwei vollständig getrennte Thermosäulen, die mittels einer dicken Schellacklösung auf den beiden Seitenflächen des Vulkanfiberstäbchens, die keine Lötstellen tragen, befestigt werden müssen[1]). Nach vielen Bemühungen um eine recht praktische Durchführung der neuen Anordnung ergab sich schließlich als geeignetste Form der Säule die durch die Fig. 2 gekennzeichnete.

1) Ein erster, kurzer Bericht über dieses neue System der Anordnung der Lötstellen einer Thermosäule ist veröffentlicht in der Zeitschr. f. den phys. u. chem. Unterricht **34**, 5. Heft, 1921, S. 205, 208.

Auf einem doppel-T-förmigen Stückchen Vulkanfiber (V. F.) von nur 1 mm Dicke, dessen Querstäbchen etwa 2 mm breit ist, wird ein Weicheisenbändchen von 0,1 mm Breite und 0,015 mm Dicke schraubenförmig mit geringer Ganghöhe

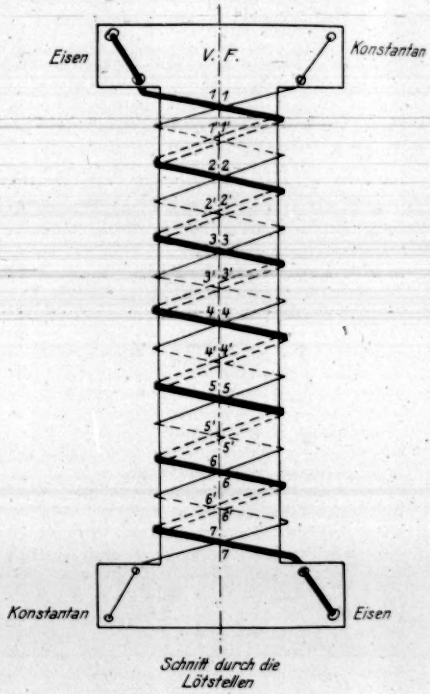


Fig. 2.

aufgewickelt und darüber in entgegengesetztem Wicklungssinn ein Konstantanbändchen von denselben Dimensionen. Die Metallbändchen werden dann, wie schon erwähnt an ihren Kreuzungspunkten säurefrei mit gewöhnlichem Weichlot verlötet. Nach dem Durchschneiden sind dann 1, 2, 3, 4 ... die vorderen und 1′, 2′, 3′, 4′ ... die hinteren Lötstellenpaare. Die beiden getrennten Thermosäulen kann man nun entweder hintereinanderschalten, wenn der Widerstand des Galvanometers größer ist als der einer einzigen Säule, oder aber kann man sie parallel miteinander verbinden, wenn der Säulenwiderstand zu groß ist. Der große Vorzug dieser neuen Konstruktion besteht zunächst in der

bequemen Möglichkeit durch Vermehrung der Lötstellen und durch Schaltung der beiden Säulen den Strahlungsmesser jedem zur Verfügung stehenden Galvanometer anzupassen. Durch das Zerschneiden der verlöteten Kreuzungspunkte wird auch eine Verminderung der Wärmekapazität der einzelnen, wirksamen Lötstellen erzielt und zugleich noch eine Verdoppelung der Zahl dieser Lötstellen erreicht. Überhaupt kann diese Zahl bei der einfachen Anordnung der Metallbänder bequem vermehrt und dadurch die thermoelektrische Kraft gesteigert werden. Die Schwärzung der Strahlung ausgesetzten Lötstellen erfolgt in der sonst üblichen Weise.

Reutlingen, Technikum für Textilindustrie.

(Eingegangen 2. Juli 1928.)

Die Anwendung der Debyeschen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeitsgemische. II.

Von John Warren Williams*)

In einer früheren gleichbetitelten Arbeit untersuchte ich[1]) die Anwendung des von Debye modifizierten Clausius-Mosottischen Gesetzes auf die Berechnung der elektrischen Momente gelöster Moleküle aus der Dielektrizitätskonstanten (DK) und der Dichte von geeigneten binären Flüssigkeitsgemischen. Gleichzeitig wurden die Resultate einer Reihe experimenteller Untersuchungen gegeben, die im Laboratorium für physikalische Chemie an der Universität Wisconsin ausgeführt worden waren. Diese umfaßten die Angaben des elektrischen Momentes für 29 Moleküle und wurden bei Benutzung von 4 Lösungsmitteln (C_6H_6, CCl_4, CS_2, C_6H_{14}) und bei einer Temperatur von 25^0 erhalten. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist es, in einer Tabelle die Resultate der Fortsetzung dieser Arbeit, ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Leipzig, zusammenzustellen und zu diskutieren**).

Die elektrischen Momente von 33 weiteren Molekülen (alle mit Ausnahme zweier, organischer Natur), berechnet aus der DK. ihrer verdünnten Lösungen in Benzol bei 25^0, sind in Tab. I zusammengestellt. Zur Diskussion können diese Moleküle zweckmäßig in 4 Gruppen eingeteilt werden.

Gruppe I. Benzolderivate.
- a) Mono- und disubstitutuierte Benzole.
- b) Disubstituierte Benzole vom Typus $1\text{-}4\text{-}C_6H_4\alpha_2$.
- c) Trisubstituierte Benzole vom Typus $1\text{-}3\text{-}5\text{-}C_6H_3\alpha_3$.

Gruppe II. Verbindungen vom Typus $C\alpha_4$.

Gruppe III. Diphenyl und seine Derivate.

Gruppe IV. Anorganische Moleküle (H_2O und SbJ_3).

Gruppe I. Benzolderivate.

Die meisten Moleküle der Tab. I können als Benzolderivate betrachtet werden. In dieser Gruppe jedoch wollen wir nur die Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte des einfachen Benzolkerns behandeln, während wir die Derivate des Diphenyls davon trennen wollen. Der einfachste Fall ist natürlich der, wo nur eines der H-Atome des Benzolmoleküls ersetzt ist. Da das Benzol selbst nicht-polarer Natur ist, so wird jede solche Substitution durch ein Atom oder eine Gruppe die Bildung eines elektrischen Momentes bewirken. Man findet, daß jedes Atom und jede Atomgruppe durch ein mehr oder weniger genau bestimmtes Moment charakterisiert wird. Dieses kann als Vektor betrachtet werden und besitzt eine bestimmte Richtung.

Wenn zwei Atome oder Gruppen in den Benzolkern substituiert werden, und zwar die zweite Gruppe in verschiedenen Lagen relativ zur ersten, so ist es möglich, jeder dieser Gruppen einen elektrischen Charakter zuzuordnen (entsprechend der Richtung des Vektors), vorausgesetzt, daß eine solche Gruppe als Bezugsgruppe zugrunde gelegt werden kann. In dem früheren Artikel[1, 2]) hatte sich aus den Versuchen mit Nitrotoluol ergeben, daß die CH_3-Gruppe und die NO_2-Gruppe entgegengesetzte elektrische Effekte ausüben müssen. Aus den Daten für p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoesäure ist ersichtlich, daß die CHO- und die COOH-Gruppe einen ähnlichen elektrischen Effekt bewirken wie die NO_2-Gruppe usw.

Auf diese Weise ist es unter der Annahme eines positiven Charakters der CH_3-Gruppe möglich gewesen, die elektrische Natur und den ungefähren Wert des elektrischen Momentes für 9 Atome oder Gruppen durch Substitution im

*) National Research Council Fellow.

1) Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 174, 1928.

) Einige der hier gegebenen Resultate sind bereits in einigen früheren Arbeiten eingehender behandelt worden: Williams, Physik. Zeitschr. **29, 204, 271, 1928; Williams und Weißberger, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1928; Williams, ibid. **50**, 1928 (erscheint demnächst).

2) Im Zusammenhange damit vgl. auch a) Höjendahl, Nature **117**, 892, 1926, und b) Smyth und Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030, 1927.

Tabelle I.

Molekül	P_2	P_2''	$P_2' = P_2 - P_2''$	μ
Wasser	64	4	60	1,7 · 10^{-18} e. s. u.
Antimon-triiodid	80	76	4	0,4 ,,
Tetranitromethan	32,5	31	1,5	< 0,2 ,,
Pentaerythrit-tetrabromid*)	56	56	0	0 ,,
Pentaerythrit-tetraacetat†)	140	70	70	1,9 ,,
Brombenzol	82	33	49	1,5 ,,
Benzaldehyd	190	35	155	2,75 ,,
p-Nitrobenzaldehyd	158	38	120	2,4 ,,
p-Nitrobenzoesäure	300	40	260	3,5 ,,
p-Chlorbrombenzol	40	39	1	< 0,2 ,,
o-Kresylmethyläther	57	37	20	1,0 ,,
m-Kresylmethyläther	65	37	28	1,17 ,,
p-Kresylmethyläther	68	37	31	1,20 ,,
o-Kresol	74	32	42	1,44 ,,
m-Kresol	84	32	52	1,60 ,,
p-Kresol	87	32	55	1,64 ,,
o-Chlorphenol	68	34	34	1,3 ,,
p-Chlorphenol	148	34	114	2,4 ,,
p-Phenylendiamine*)	37,5	35	2,5	< 0,3 ,,
Hydrochinondiäthyläther*)	116	50	65	1,7 ,,
Hydrochinondiacetat*)	150	50	100	2,2 ,,
Terephtalsäuredimethylester*)	152	50	102	2,2 ,,
Mesitylen	42	41	1	< 0,2 ,,
sym-Triäthylbenzol	56	55	1	< 0,2 ,,
sym-Trinitrobenzol	55	40	15	0,8 ,,
Phloroglucintrimethyläther*)	130	55	75	1,8 ,,
Phloroglucintriacetat*)	185	65	120	2,4 ,,
Diphenyl	50	50	0	0
4.4' Dichlordiphenyl*)	63	63	0	0
4.4' Dinitrodiphenyl*)	65	65	0	0
4.4' Diaminodiphenyl*)	100	60	40	1,3 ,,
4.4' Diäthoxydiphenyl*)	150	75	75	1,9 ,,
4.4' Diacetyldiphenyl*)	155	80	75	1,9 ,,

*) Diese Substanzen wurden in freundlicher Weise von Herrn Privat-Dozent Dr. Weißberger hergestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken möchten.

†) Diese Substanz wurde uns von Herrn Prof. A. Reis freundlichst zur Verfügung gestellt.

Benzolkern*) zu ermitteln. Diese Resultate sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

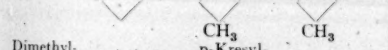
Gruppe	Moment
NO_2	— 3,8
CHO	— 2,8
OH	— 1,7
Cl	— 1,5
Br	— 1,5
OCH_3	— 1,2
COOH	— 0,9
CH_3	+ 0,4
NH_2	+ 1,5

Wenn zwei gleiche oder ungleiche Gruppen in den Benzolkern substituiert werden, so findet man, daß im allgemeinen der Effekt ihrer Wechselwirkung aufeinander nicht vernachlässigt werden kann. Zwar konnten Errera[3]), Höjendahl[2]) und Smyth und Morgan[2]) die meisten ihrer experimentellen Resultate ohne ernstliche Schwierigkeit mittels der Formel von Thomson[4]) darstellen, und diese Formel vernachlässigt die Einwirkung der Gruppenpaare aufeinander. Die hier gefundenen Resultate zeigen jedoch, daß bei hinreichender Länge oder Kompliziertheit der substituierten Gruppen die Wechselwirkung zwischen ihnen eine gewöhnliche Erscheinung ist. In der Tat ist dieser Effekt auch in den Ergebnissen sowohl von Höjendahl als auch von Smyth und Morgan zu finden. So bereitet es den letztgenannten Autoren gewisse Schwierigkeiten, die Werte der für die drei Kresole berechneten elektrischen Momente mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen. Unter Verwendung sehr sorgfältig gereinig-

*) Es zeigt sich, daß der Wert für das elektr. Moment einer einfach substituierten Gruppe im Benzolkern im allgemeinen nicht übereinstimmt mit dem Werte, den man im Falle einer Substitution im Methan erhält. Weiteres über diese Tatsache wird in einer späteren Publikation gesagt werden.

3) Errera, Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926.
4) Thomson, Phil. Mag. (6), **46**, 497, 1923.

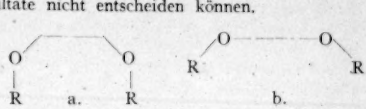
ter Substanzen[5]) habe ich die Werte dieser elektrischen Momente noch einmal bestimmt. Die Resultate sind in Tab. I zusammengestellt. Sie sind überall 10 Proz. kleiner als die von Smyth und Morgan angegebenen Werte. So geringfügig diese Differenz auch erscheint, so macht sie doch jede Deutung unmöglich, wie sie von letzt genannten Autoren gegeben wurde, wenn man die verbesserten Werte für die CH_3- und die OH-Gruppe verwendet. Nach unserer Ansicht können die Werte, die wir für die drei Kresole gefunden haben, auch auf Grund einer ätherähnlichen Struktur erklärt werden. Diese Ansicht wird noch bestärkt durch die Werte, die für die Kresylmethyläther gefunden wurden. (Diese Zahlen wurden berechnet aus der DK. und der Dichte, gefunden von Philip und Haynes, Journ. Chem. Soc. **78**, 998, 1905. Beim Vergleich der Berechnungen von Smyth und Morgan mit unseren Resultaten für die Kresole erscheinen jene Werte um 5—10 Proz. zu hoch.) In allen Fällen haben die Meta- und Paraverbindungen elektrische Momente, welche praktisch gleich sind, während das Moment der Orthoverbindung etwas niedriger ist. Die verschiedenen Strukturen können (bei vergleichsweiser Benutzung einiger anderer) wie folgt schematisch dargestellt werden:



Dimethyl-äther | Anisol | p-Kresyl-methyläther | p-Kresol.

Es möge daran erinnert werden, daß die Annahme keiner Wechselwirkung zwischen den Gruppen eine Formel bedingt, in welcher die Gruppen in der Ebene des Benzolringes liegen.

Vielleicht ist ein weiterer Beweis für die Existenz ätherähnlicher Strukturen von Benzolderivaten, in denen ein O-Atom am Ring aufgelagert ist, im Falle des Hydrochinondiäthyläther- und des Hydrochinondiacetat-Moleküls zu finden. Betrachtet man sie als Derivate des Benzols und nimmt keine Wechselwirkung zwischen den Gruppen an, so sollte sich ein Moment 0 ergeben. Das ziemlich große Moment jedoch, das wir gefunden haben, kann durch die Annahme einer ätherähnlichen Struktur erklärt werden, wie weiter unten gezeigt wird. Es scheinen allerdings zwei Möglichkeiten der Anordnung vorhanden zu sein, zwischen denen jedoch die vorliegenden Resultate nicht entscheiden können.



a. b.

Im Falle des Terephthalsäuredimethyläthers muß die Erklärung für das große Dipolmoment in einer Wechselwirkung zwischen den Gruppen gesucht werden, die hier als Substituenten im Benzolring angesehen werden.

Der allgemeine Schluß, der aus diesen Tatsachen gezogen werden muß, ist der, daß man im allgemeinen nicht annehmen kann, daß die die Gruppen charakterisierenden Vektoren in der Ebene des Benzolringes liegen, so daß man bei jeder vektoriellen Darstellung immer ein dreidimensional angeordnetes Molekül vor einem zweidimensionalen vorziehen muß.

Die Daten für die symmetrischen Trisubstitutionsprodukte sind im Zusammenhang mit der Frage nach der Struktur des Benzolkerns von Interesse. Offenbar können die oben gegebenen Resultate nur erklärt werden durch eine Anordnung, bei der alle C-Atome in einer Ebene liegen. Wenn die Formel von Körner[6]) der korrekte Ausdruck wäre, so müßte ein bestimmtes endliches elektrisches Moment sich für jede symmetrische trisubstitutierte Verbindung ergeben. Es ist jedoch einwandfrei festgestellt worden, daß es im Falle von Mesitylen, sym-Triäthylbenzol und sym-Tribrombenzol kein solches Moment gibt. Die Formeln von Baeyer[7]) und Ladenburg[8]) müssen aus diesem Grunde auch aufgegeben werden. Zwar gibt es von diesem Typus Moleküle mit einem Moment von endlicher Größe. Das symmetrische Trinitrobenzol, über das früher berichtet worden ist, haben wir nochmals genau untersucht, und es ergab sich dabei wieder dieselbe Größe für das Moment. Es steht einwandfrei fest, daß die Messungen an dieser Substanz, immer bei gleicher Temperatur ausgeführt, ein endliches Moment ergeben, doch wäre es wünschenswert, diese Messungen noch durch solche bei verschiedenen Temperaturen zu ergänzen. Die Erklärung der Tatsache, daß die beiden Derivate des sym-Trihydroxybenzol endliche Momente ergeben, muß in der Wechselwirkung zwischen den Gruppen gesucht werden. Im Fall der Derivate vom Typus 1-4-$C_6H_4\alpha_2$ ist dieses schon erörtert worden.

Bei den Molekülen von den Typen 1-4-$C_6H_4\alpha_2$ und 1-3-5-$C_6H_3\alpha_3$, die ein endliches Moment

5) Wir nehmen gern die Gelegenheit wahr, Herrn Prof. V. Henri vom Chem. Laboratorium der Universität Zürich für Proben der drei Kreosole auch an dieser Stelle zu danken. Prof. Henri stellte fest, daß alle erdenkliche Sorgfalt bei der Reinigung verwandt worden ist.

6) Körner, Gazz. chim. ital. **4**, 444, 1874.
7) Baeyer, Ann. **245**, 103, 1888.
8) Ladenburg, Ber. **2**, 140, 1869.

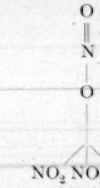
besitzen, wäre es wünschenswert, die entsprechenden Röntgendiagramme zu kennen. Man könnte dann beispielsweise im Falle der Verbindungen vom letzteren Typus vielleicht erwarten, daß die Enden der substituierten Gruppen in einer Ebene über der des Benzolkernes liegen. Allgemein könnte man vielleicht glauben, daß Röntgendiagramme, d. h. Strukturbestimmung des Moleküls im kristallinen Zustande, uns für die Struktur des gelösten Moleküls Fingerzeige geben könnten, diese Beziehungen sind aber nicht so eindeutig, wie es zu diesem Zwecke wünschenswert wäre. Dies soll weiter unten näher erläutert werden.

Gruppe II.

Verbindungen vom Typus Ca_4.

Die Moleküle vom Typus Ca_4 haben wir hauptsächlich studiert, um die Resultate mit denen zu vergleichen, die sich aus den Untersuchungen mit Röntgenstrahlen ergeben. Letztere haben kürzlich besondere Bedeutung durch die Diskussion über die Struktur des Pentaerythrit $C(CH_2OH_2)_4$ erlangt. Die früheren Untersuchungen von Mark und Weißenberg[9]) und von Huggins und Hendricks[10]) schienen endgültig bewiesen zu haben, daß die vier C-Atome, die am mittleren angelagert sind, alle in einer Ebene liegen. Wenn dieses der Fall wäre, so könnte man erwarten, daß Pentaerythrit und vielleicht auch seine einfacheren Derivate $C(CH_2Cl)_4$ und $C(CH_2Br)_4$ endliche elektrische Momente besitzen. Pentaerythrit selbst ist zu unlöslich in Benzol oder ähnlichen nicht-polaren Lösungsmitteln, so daß hier eine Bestimmung des elektrischen Momentes nicht möglich ist. Jedoch ergeben das Cl- [11]) und das Br-Derivat elektrische Momente, die von o nicht unterschieden werden können (siehe Tabelle). Ganz kürzlich sind die Ergebnisse der ursprünglichen Röntgenstrahlenuntersuchungen über Pentaerythrit erneut nachgeprüft worden[12]), denen zufolge es jetzt möglich erscheint, daß eine sphenoidale (tetraedrische) Anordnung der CH_2OH-Gruppen um das zentrale C-Atom vorliegt. In diesem Falle scheint es uns noch zu unsicher, etwas bestimmtes über die Beziehung zwischen Kristallstruktur und Moment des gelösten Moleküls auszusagen.

Eindeutiger scheint der Fall des Tetranitromethanmoleküls zu sein. Sein Röntgendiagramm, das kürzlich von Mark und Noethling[13]) erhalten worden ist, zeigt, daß die vier NO_2-Gruppen nicht gleichwertig, sondern wie folgt gruppiert sind:



Dies ließe, wenn es erlaubt wäre, diese Struktur auf das gelöste Molekül zu übertragen, ein endliches Moment erwarten. Wir fanden jedoch, daß das Moment, wenn es überhaupt vorhanden ist, dann jedenfalls sehr klein sein muß. Berechnet man einmal die Molekularpolarisation des Moleküls auf elektrischem Wege, das andere Mal die Polarisation infolge Deformation nach der Lorentz-Lorenzschen Formel, so ergibt sich eine Differenz von derselben Größenordnung, wie sie bei Benzol, Hexan oder Kohlenstofftetrachlorid gefunden worden ist.

Ebert[11]) fand, daß die Moleküle $C(OCH_3)_4$, $C(OC_2H_5)_4$ und $C(CH_2OOCCH_3)_4$ alle endliche elektrische Momente besitzen. Bei letztgenannter Verbindung fanden wir auch ein endliches Moment, jedoch war dieses beträchtlich kleiner als das von Ebert gefundene (1,9 gegen 2,6). Daß hier ein endliches Moment sich ergibt, steht offenbar in Übereinstimmung mit den Röntgenuntersuchungen von Gerstäcker, Möller und Reis[14]). Diese zeigen nämlich, daß die vier C-Atome, die an das zentrale C-Atom gebunden sind, alle in einer Ebene liegen. Jedoch sind die Ergebnisse dieser Forscher kürzlich von Miß Knaggs[15]) in Frage gestellt worden, und sie zieht auf Grund ihrer eigenen Untersuchungen eine sphenoidale Anordnung der C-Atome der vier Gruppen um das zentrale C-Atom vor.

Auch hier ist unmöglich eine eindeutige Beziehung festzulegen. Zur Erklärung der gefundenen endlichen Momente im gelösten Zustande kann sowohl eine pyramidale Struktur dienen, als auch eine tetraedrische, bei der die Einwirkung der Gruppen aufeinander sehr groß ist, wie sie bei diesen gleichen komplizierten Gruppen im Falle der Benzolderivate auch festgestellt worden ist. Immerhin halten wir die letzte Möglichkeit für unwahrscheinlich.

Daneben wurden Fälle gefunden, allerdings bisher noch nicht in der Gruppe der Ca_4, in denen

9) Mark und Weißenberg, Zeitschr. f. Phys **17**, 301, 1923.
10) Huggins und Hendricks, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 164, 1926.
11) Ebert, Die Naturwissenschaften **15**, 668, 1927.
12) Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 62, 1927. Hendricks, Zeitschr. f. Kristallographie **66**, 131, 1927 et al.
13) Mark und Nöthling, Zeitschr. f. Kristallographie **65**, 435, 1927.
14) Gerstäcker, Möller und Reis, Zeitschr. f. Kristallogr. **66**, 355, 1928.
15) Knaggs, Nature **121**, 616, 1928.

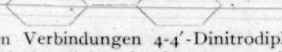
die Struktur im gelösten und im kristallinen Zustande dieselbe bleibt. Wir erinnern nur in diesem Zusammenhange an die letzten Untersuchungen an SnJ_4 und CO_2.

Gruppe III.

Diphenyl und seine Derivate.

Die Strukturen von Diphenyl und seinen Derivaten sind Gegenstand vieler Theorien gewesen. Das Problem besteht darin, eine Struktur für die verschiedenen Verbindungen anzugeben, die ihre chemische Wirksamkeit erklärt. Die Zahlenangaben dieses Artikels sollen vom Standpunkt einiger kürzlich erschienenen Arbeiten von Adkins, Steinbring und Pickering[16]), und von Kuhn und Albrecht[17]) aus diskutiert werden.

Die Tatsache, daß Diphenyl selbst das Moment o hat, kann nicht von großer Bedeutung für die Struktur der Derivate sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden die zwei Benzolringe, aus denen es zusammengesetzt ist, folgendem Schema gemäß angeordnet sein:



Bei den Verbindungen 4-4′-Dinitrodiphenyl und 4-4′-Dichlorodiphenyl zeigt das verschwindend kleine Moment an, daß die beiden Ringe nach folgendem Schema angeordnet sind:

Zur Deutung der übrigen Resultate muß man nicht nur die Zahlen für die einzelnen Derivate des Diphenyls, sondern auch die für die entsprechenden Derivate des Benzols untersuchen. Die elektrischen Momente der Verbindungen Hydrochinondiäthyläther und 4-4′-Diäthoxydiphenyl einerseits ($1{,}7$ und $1{,}9 \times 10^{-18}$ E. S. E.), und der Verbindungen Hydrochinondiacetat und 4-4′-Diacetyldiphenyl ($2{,}2$ und $1{,}9 \times 10^{-18}$ E. S. E.) müssen als von derselben Größenordnung betrachtet werden. Ist dieses wirklich der Fall, so ist es höchst wahrscheinlich, daß die Struktur der Diphenylderivate derjenigen der Benzolderivate ähnelt. Der Schluß, der aus diesen Betrachtungen gezogen werden muß, ist der, daß die Benzolringe gestreckt liegen, so daß folgendes Strukturschema sich ergibt:

16) Adkins, Steinbring und Pickering. Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1917, 1924.
17) Kuhn und Albrecht, Ann. **455**, 272, 1927.

Da das elektrische Moment des 4-4′-Diaminodiphenyl $1{,}3 \times 10^{-18}$ E. S. E. beträgt, während das des entsprechenden Benzolderivates von o nicht unterscheidbar ist, so ist eine gewinkelte oder gefaltete*) Struktur für das erstere anzunehmen. Im Benzolderivat haben die NH_2-Gruppen nicht das Bestreben, aus der Ebene des Benzolringes herauszutreten. Wären nun die Benzolringe des Diphenyl genau so gestreckt wie bei den Dichloro- und Dinitroderivaten, so hätte sich ohne Frage für die Verbindung 4-4′-Diaminodiphenyl ebenfalls ein von o nicht unterscheidbares Moment ergeben müssen.

Adkins, Steinbring und Pickering[16]) ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluß, „daß die Nichtbildung der Anhydride darauf zurückzuführen ist, daß bei den Dinitro- und Dihydroxysäuren die Ringe wie in der üblichen Strukturformel gestreckt sind, während bei den Amino- oder Benzidinsäuren die Ringe übereinandergelegt sind". Bei den Dinitro- und Dihydroxyderivaten stimmen die Angaben dieser Abhandlung vollkommen damit überein. Bei den Diaminoderivaten, die hier untersucht worden sind, ergab sich als einziger Schluß der, daß die Ringe entweder gefaltet oder gewickelt angeordnet sind.

Bis jetzt sind die Ergebnisse auch in Übereinstimmung mit den Resultaten von Kuhn und Albrecht[17]). Es ist jedoch klar, daß die bis jetzt vorliegenden Daten noch nicht ausreichen, um die aufgestellten Behauptungen vollständig zu beweisen. Deshalb soll die Untersuchung noch fortgesetzt werden.

Gruppe IV. Anorganische Moleküle.

Die Größe des elektrischen Moments für Wasser ist sowohl von experimentellen als auch von theoretischen Gesichtspunkten aus von Interesse. Da es ja gewöhnlich als Lösungsmittel benutzt wird, wäre es wünschenswert, sein elektrisches Moment mit dem größtmöglichen Genauigkeitsgrad zu kennen. Auch hat sich kürzlich eine theoretische Untersuchung[18]) mit den möglichen Konfigurationen des Moleküls befaßt, mit dem Ergebnis, daß auf Grund der Polarisationsfähigkeit des O-Atoms auf eine dreieckige Anordnung der Atome geschlossen werden mußte. Eine solche Konfiguration muß mit den Ergebnissen geeigneter Versuche, aus denen das elektrische Moment berechnet werden kann, in Einklang stehen.

Der von uns erhaltene Wert $\mu = 1{,}7 \times 10^{-18}$ E. S. E. ist etwas kleiner als der von Jona[19]) angegebene $\mu = 1{,}87 \times 10^{-18}$ E. S. E., der aus dem

*) D. h. die Benzolkerne liegen in 2 Ebenen übereinander, wie es Kaufler angenommen hat.
18) Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, 1924.
19) Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.

Temperaturkoeffizienten der DK. des Wasserdampfes erhalten worden ist. Soweit wir unterrichtet sind, ist dieses die einzige weitere experimentelle Bestimmung, die bis jetzt in der Literatur zu finden ist. Da Jona angibt, daß die Genauigkeit seiner Absolutwerte zu wünschen übrig läßt, dürfte der obige Wert als der beste anzusehen sein. Smyth[20]) hat gewisse Rechnungen ausgeführt auf Grund von Formeln, die von Gans entwickelt wurden, über deren Anwendbarkeit man aber Zweifel haben darf. Er findet

$$\mu = 1{,}04 \times 10^{-18} \text{ bei } 30^0$$
$$\mu = 1{,}98 \times 10^{-18} \text{ über } 100^0.$$

Das elektrische Moment des SbJ_3-Moleküls ist vielleicht kleiner, als man erwarten sollte. Hier wurde die Polarisation durch Deformation nach dem Vorschlag von Errera[21]) berechnet. Wenn die Moleküle im festen Zustand starr gebunden sind, so können sie sich nicht im äußeren Felde orientieren, folglich ist die aus DK. und Dichte berechnete Polarisation für den festen Körper einfach, die durch Deformation hervorgerufene. Die benötigten Angaben wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Man muß jedoch sagen, daß die Genauigkeit des so bestimmten elektrischen Moments nicht so groß wie bei den andern hier angegebenen Methoden sein kann. Das SbJ_3-Molekül hat zweifellos eine ähnliche Struktur wie das Ammoniakmolekül. Eine Erklärung für den kleinen Wert bei SbJ_3 ergibt sich vielleicht aus den Werten der kürzlich von Watson[22]) angegebenen Momente von NH_3, PH_3 und AsH_3 ($\mu = 1{,}5$, 0,55 und $0{,}15 \times 10^{-18}$ E. S. E.). Diese nehmen nämlich in dem Maße ab, wie das Zentralatom wächst.

Diese Arbeit soll noch fortgesetzt und erweitert werden.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Debye und Herrn Dr. Sack für freundliche Mithilfe bestens danken.

Zusammenfassung.

1. Die elektrischen Momente von 33 Molekülen, berechnet aus DK. und Dichte ihrer Lösungen in Benzol bei 25^0, sind in einer Tabelle zusammengestellt worden.

2. Die Bedeutung dieser Werte ist in bezug auf die Struktur der verschiedenen Moleküle untersucht worden.

3. Es ist gezeigt worden:

a) Jedes Atom oder jede Gruppe, in den Benzolkern substituiert, ist durch ein mehr oder weniger bestimmtes Moment charakterisiert, das als Vektor betrachtet werden kann und eine bestimmte Richtung hat.

b) Wenn zwei oder mehr Atome oder Gruppen in den Benzolkern substituiert werden, so kann der Effekt ihrer Wechselwirkung im allgemeinen nicht vernachlässigt werden.

c) Aller Wahrscheinlichkeit nach ist für Benzol eine Strukturformel, in der alle C-Atome in einer Ebene liegen, die einzig mögliche.

d) Es ist nicht möglich, die Struktur des Diphenyl und seiner Derivate durch eine einfache räumliche Anordnung darzustellen.

e) Die elektrischen Momente einiger typischen anorganischen Moleküle können mittels der hier benutzten Methode bestimmt werden.

4. Es wird gezeigt, daß zwischen der Struktur des gelösten Moleküls und der des Kristalles scheinbar keine eindeutige Beziehung besteht; was an Beispielen der Gruppe $C\alpha_4$ klar gelegt wird.

Leipzig, Physikal. Institut der Universität, 12. Juni 1928.

(Eingegangen 19. Juni 1928.)

20) Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2151, 1924.
21) Errera, Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926.
22) Watson, Proc. Roy. Soc. A **117**, 43, 1927.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor an der Universität Würzburg Dr. F. Harms zum Vorstand des Physikalischen Instituts daselbst, der Privatdozent für Physik an der Universität Zürich Dr. R. Bär zum Titularprofessor daselbst.

Berufen: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Jena Dr. G. Joos in gleicher Eigenschaft an die Universität Würzburg, der ord. Professor der Chemie an der Universität Königsberg Dr. H. Meerwein in gleicher Eigenschaft an die Universität Marburg.

Gestorben: Der Berliner Physiker Dr. Kurt Urban, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität München Geheimer Rat Dr. W. Wien.

Gesuche.

Junger

Physiker

mit gediegenen wissenschaftlichen Kenntnissen für Laboratorium (Hochvakuum, Hochspannung) von Berliner Großfirma gesucht.

Ausführliche Angebote mit Lichtbild sind zu richten unter **S. H. 5** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig C1, Königstraße 2

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.